
**Ladungstransfer im Wechselspiel mit der Nanoumgebung:
Organische Reaktivität auf der Femto- bis Millisekunden Skala**

Uli Schmidhammer



Dissertation

München 2008

**Ladungstransfer im Wechselspiel mit der Nanoumgebung:
Organische Reaktivität auf der Femto- bis Millisekunden Skala**

Uli Schmidhammer

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Uli Schmidhammer
aus München

München, im August 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Eberhard Riedle
2. Gutachter: Prof. Dr. Philip Tinnefeld

Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2008

Summary

Femtosecond pump-probe spectroscopy in the UV to near infrared region has been implemented to monitor the energetic changes of valence electrons in molecules during chemical reaction, and to identify the intermediates and their stabilization by the surrounding. New laser flash-techniques with semiconductor probe sources have been developed to access reaction steps on the nano- to (milli-)second scale. As the complementary methods use the same spectrally tunable femtosecond pump, the reaction course can be followed for the first time over 14 magnitudes under identical starting conditions. With these techniques the influence of substituents and solvent on the reaction of medium sized molecules is studied to relate the structure to the reactivity and to investigate the physical basis of this relation.

Based on a systematic variation of substituents the ground state reactivity of polar reactants can be classified in a general scale that allows the quantitative prediction of reaction speed: The reactivity of nucleophiles is parameterized via the kinetics of their combinations with a reference set of diarylcarbenium cations. Here the underlying empiric linear free energy relation is confirmed for fast bimolecular reactions from milliseconds to the diffusion limit. Three highly reactive nucleophiles are classified. For anions with two reaction centres, strong limitations of the HSAB principle and related theoretical concepts are revealed as the observed reactivity contradicts their predictions.

In contrast to these bimolecular reactions, ultrafast structural reorganisation within one molecule initiated by a femtosecond light pulse are not superposed by diffusive and orientational motions or thermal activation. Such unimolecular reactions are studied in three molecular families that exhibit electron transfer (ET) between donor and acceptor units arranged via a central sp^3 -hybridized carbon. In spite of the common reaction centre the photo-processes span pure physical deactivation to complete chemical conversion.

ET without bond cleavage is studied in low to high-polar solvents for a lactonic derivative of triarylmethane. The optically populated charge transfer state is converted into a highly polar charge transfer state. The observed kinetics of this conversion on the picosecond-scale is strongly dependent on the solvent but not directly correlated to the known solvation times. To explain these findings a quantitative model is established that takes into account the relaxation processes of the solute-solvent system after optical excitation. According to their unequal dipole moments, the donor and acceptor level of the ET are stabilized during the solvation to a different extent. In sufficient polar solvents the product state becomes that way energetically accessible and even favoured. This dynamic behaviour of the energetics renders the barrier of the ET and in turn its rates in forward and backward direction time-dependent. So the efficiency and kinetics of the ET are fully determined by the solvation.

The dissociative ET of diarylmethane derivatives towards its ionic fragments is resolved for the first time also spectrally – here for the precursor compounds of the nitrite ion and diarylcarbenium cations of low and medium reactivity in the afore mentioned scale. The main component of the absorption of the sp^2 -hybridized cation emerges within a few 100 fs after excitation. The final band shape develops on the scale of 10 ps predominantly by vibrational cooling as revealed by the spectral signatures. While the sub-ps dynamics of the heterolytic dissociation is comparable with the reported one of diphenylmethyl chloride, the channel via the radical pair and successive intermolecular ET is reduced or even suppressed.

The photochromic transformation from dihydroazulene (DHA) derivatives to their vinylhaptfulvene (VHF) isomers is found to proceed via the ring-opening on the fs- to ps-scale followed by internal conversion on the VHF geometry. Due to its dissociative ET character, the ring-opening is accelerated by the dynamic solvation of the VHF excited state in analogy to the solvent control in the lactonic triarylmethane derivative. Coherent wave packet oscillations reveal motions of the molecular frame around its central tetrahedral carbon. These vibrations bring the electron acceptor unit in plane with the excited conjugated system and promote the ET to the σ -bond to be broken. In spite of the common general reaction path, DHA derivatives can differ strongly in their switching properties. A comparative study for compounds from three DHA classes correlates the substitution pattern with the reactivity. Electronically unsaturated substituents cause a delocalisation of the DHA wave function reducing the driving force and speed of the initial dissociative ET. For such compounds a non-reactive deactivation channel of the DHA excitation is observed in the UV bleaching region. The structural constraint of the rotation of the ring-opened isomer is shown to introduce a conical intersection on the deactivation pathway of the excited VHF. These insights explain the occurrence of solvent dependent quantum yields or the lack of the photoinduced reaction from VHF on and open the route towards an optical DHA switch.

Host-guest-systems of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) in zeolites are studied in the form of colloidal suspension by optical transmission spectroscopy. Depending on the acid-base properties of the surrounding, two different species are found in the zeolite voids: enol-HBT is converted into the keto-form in a base catalyzed reaction with the anion of HBT as intermediate. Photoexcitation converts the keto-tautomer back to the enol-tautomer. This transformation was observed with a for zeolite samples unprecedented resolution of sub-200 fs to proceed via ultrafast deprotonation mediated by the protic surrounding on the ps-scale. The photo-cycle is completed by nanosecond-relaxation of the excited anion to the ground state. As this first application shows, the colloidal zeolite suspensions are well suited for developing host-guest-systems with medium sized molecules. Particularly, femtosecond transient transmission spectroscopy has proven to resolve the photodynamics in real-time, which opens new perspectives for the design of nano-structured supramolecular functional materials.

*“It is the pervading law of all things organic and inorganic,
Of all things physical and metaphysical,
Of all things human and all things super-human,
Of all true manifestations of the head,
Of the heart, of the soul,
That the life is recognizable in its expression,
That **form** ever **follows function**. This is the law.”*

Louis Sullivan, Architekt, 1896

Veröffentlichungen

Die vorliegende Dissertation beruht auf experimentellen Studien, die von September 2001 bis März 2006 am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik und während eines Marie-Curie Stipendiums von Mai bis September 2003 am Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-sud 11, entstanden sind. Im Rahmen der Dissertation wurden folgende Publikationen veröffentlicht oder zur Veröffentlichung vorbereitet:

Kapitel 3

Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10-femtosecond pulses

I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle
Review of Scientific Instruments 75, 2323 - 2327 (2004)

Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups

U. Schmidhammer, S. Roth, A. A. Tishkov, H. Mayr, E. Riedle
Review of Scientific Instruments 76, 093111 (2005)

Kapitel 4

The key role of solvation dynamics in intramolecular electron transfer: time resolved photophysics of crystal violet lactone

U. Schmidhammer, U. Megerle, S. Lochbrunner, E. Riedle, J. Karpiuk
Journal of Physical Chemistry A, in print

Kapitel 5

Ambident reactivity of the nitrite ion revisited

A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 44, 4623 - 4626 (2005)

DABCO or DMAP – what makes their difference in organocatalysis?

M. Baidya, S. Kobayashi, F. Brotzel, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 46, 6176 - 6179 (2007)

Ambident reactivity of the cyanate anion

H. F. Schaller, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Chemistry – A European Journal 14, 3866 - 3868 (2008)

Kapitel 6

Ultrafast bidirectional dihydroazulene/vinylheptafulvene (DHA/VHF) molecular switches: the photochemical ring closure of vinylheptafulvene proven by a two pulse experiment

V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle
Journal of the American Chemical Society 124, 2438 (2002)

Switching dynamics of the photochromic 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a- dihydroazulene probed by sub-30 fs spectroscopy

V. De Waele, M. Beutter, U. Schmidhammer, E. Riedle, J. Daub
Chemical Physics Letters 390, 328 - 334 (2004)

Time resolved photochromism and photophysics of Dihydroazulenes: reaction- and deactivation-pathways for two flexible derivatives with arene substituents

U. Schmidhammer, V. de Waele, O. Poizat, G. Buntinx, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle
Journal of Physical Chemistry A, to be submitted

Time resolved photochromism and photophysics of Dihydroazulenes: impact of structural constraints and electronic delocalisation on the switching behaviour

U. Schmidhammer, V. de Waele, O. Kushnir, E. Riedle, J. Daub
Journal of Physical Chemistry A, to be submitted

Kapitel 7

In situ incorporation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU colloidal crystals

S. Mintova, V. De Waele, U. Schmidhammer, E. Riedle, T. Bein
Angewandte Chemie International Edition 42, 1611 - 1614 (2003)

Photochemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole encapsulated in nanosized zeolites

S. Mintova, V. De Waele, M. Hölzl, U. Schmidhammer, B. Mihailova, E. Riedle, T. Bein
Journal of Physical Chemistry A 108, 10640 - 10648 (2004)

Femtochemistry of guest molecules hosted in colloidal zeolites

U. Schmidhammer, V. De Waele, S. Mintova, E. Riedle, T. Bein
Advanced Functional Materials 15, 1973 - 1978 (2005)

Folgende Artikel sind in wissenschaftlichen Buchreihen erschienen:

**Dihydroazulene molecular switches:
via ultrafast spectroscopy to the first bidirectional switch**

U. Schmidhammer, V. De Waele, G. Buntinx, E. Riedle
Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science,
M. M. Martin and J. T. Hynes, eds. (Elsevier, Amsterdam, 2004), 279 – 283

From ultrafast spectroscopy to bidirectional molecular switches: DHA / VHF

U. Schmidhammer, V. De Waele, G. Buntinx, E. Riedle
Ultrafast Phenomena XIV, T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K. Nelson,
S. De Silvestri, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 2005), 465 - 467

Electron transfer in Triarylmethane Lactones:

From the sub-100 fs regime to solvent control

U. Schmidhammer, J. Karpiuk, S. Lochbrunner, E. Riedle
Ultrafast Phenomena XV, R. J. D. Miller, A. M. Weiner, P. Corkum, D. Jonas, eds.
(Springer-Verlag, Berlin, 2007), 309 – 311

1	Einleitung	1
2	Grundlagen chemischer Kinetik und Dynamik	7
2.1	Ratentheorien zur chemischen Reaktivität in Lösung	9
2.2	Makro- und mikroskopische Reaktivität	14
3	Eigene experimentelle Entwicklungen:	
	Echtzeitbeobachtung vom Femto- bis Millisekunden Bereich	19
3.1	Transiente UV-Vis Spektroskopie mit Echtzeit Dispersions-Korrektur	22
3.2	Laser-Flash-Photolyse mit Licht emittierenden Dioden	41
4	Triarylmethan-Laktone als nichtreaktive Modellsysteme	55
4.1	Dimethylaminophthalid als Sonde der Solvation	59
4.2	Solvationsgetriebener Ladungstransfer in Kristall-Violett-Lakton	68
5	Reaktivität von Arylmethan-Derivaten mit klassifizierten Substituenten	87
5.1	Über Bimolekulare Kinetik zur Systematik polarer organischer Reaktivität	92
5.2	Ultraschnelle Dissoziationsdynamik und geminate Rekombination	101
6	Die photochrome Familie der Dihydroazulene	117
6.1	Molekulare Mechanismen des Schaltens	124
6.2	Einfluss von Substitution und Solvent	135
7	Femtochemie in kolloidalen Zeolithen	151
7.1	Tautomerismus von 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT)	155
7.2	HBT als Photoacid in Zeolith-Suspension	162
8	Zusammenfassung und übergreifende Diskussion	173
8.1	Vom sub-100 fs ET zur Lösungsmittelkontrolle durch Substitution	173
8.2	Selektivität durch Kontrolle der Nanoumgebung	181
	Literaturverzeichnis	185
	Überblick der untersuchten Moleküle und relevanter Lösungsmittel	203
	Anhang A – E	205
	Anhang 1 – 11: Abdrucke der eigenen Veröffentlichungen	233
	Danksagung	
	Lebenslauf	

1 Einleitung

In ihren Ursprüngen behandelte die organische Chemie im wortgebenden Sinn Substanzen, die aus und in Organismen gewonnen werden können. Tatsächlich sind viele Lebensvorgänge eng an die Wirkungsweise von organischen Verbindungen gekoppelt. Die organische Chemie hat daher naturgemäß starken Bezug zur Medizin, Biologie und Pharmazie. Über die Petrochemie, die prähistorisches organisches Material zu Treibstoffen und Produkten wie Plastik verarbeitet, ergeben sich des Weiteren viele Berührungspunkte im Alltag. Die Verbindungen organischen Ursprungs setzen sich aus Kohlenstoffatomen und einigen nicht-metallischen Elementen wie Wasser-, Stick-, Sauerstoff und Schwefel zusammen. Während noch im 19. Jahrhundert eine mystische Lebenskraft (*vis vitalis*) für notwendig angesehen wurde um solche in Organismen entstandenen Verbindungen zu bilden, können viele natürliche Stoffe heute im Labor künstlich nachgebildet werden beziehungsweise ähnliche, neue Stoffe auf Basis von Kohlenstoffverbindungen erschaffen werden. Letztere Gruppe stellt den Großteil der heute bekannten 19 Millionen organischen Verbindungen - eine Zahl, die vor allem im Rahmen der Suche nach neuen Arznei- und Pflanzenschutzmitteln seit 2001 um 4 Millionen angestiegen ist und täglich weiter steigt.

1916 erkannte Lewis die zentrale Bedeutung der atomaren Valenzelektronen bei der Bildung chemischer Verbindungen [Lew16]: die meist paarweise Lokalisation von Valenzelektronen zwischen den atomaren Bindungspartner sorgt für den molekularen „Klebstoff“. Diese Erkenntnis widerspricht dem Coulombschen Gesetz allein und konnte erst mit dem Aufkommen der Quantenmechanik inklusive räumlich ausgerichteter Orbitale und dem Konzept des Elektronspins erklärt werden [Pau28]. Seither wird chemische Struktur mit der Elektronenverteilung zwischen dem Kerngerüst assoziiert, chemische Reaktivität impliziert dementsprechend deren Reorganisation.

Da üblicherweise Elektronenpaare für die Bindungen verantwortlich sind, wurden die Mechanismen der organischen Chemie lange Zeit phänomenologisch als paarweises Verschieben von Elektronen beschrieben. So wurde nur über die Produkte einer Reaktion und die Änderung der Ladungsverteilung auf den in diesem Fall offensichtlichen Transfer eines Elektrons geschlossen. Die Forschung an solchen Elektron Transfer (ET) Reaktionen mit einem Nettoladungstransfer wurde motiviert mit den Anwendungsmöglichkeiten zur Solarenergiewandlung und der molekularen Elektronik.

Das Potential organischer Verbindungen für die Konversion von Sonnenenergie wurde in den 70iger Jahren als möglicher Ausweg aus der Energiekrise wahrgenommen – mit den bekannten Vorbildern der pflanzlichen und bakteriellen Photosynthese vor Augen [Grä83]. 1991 wurde eine erste Lösung basierend auf einem naturähnlichen Prinzip mit signifikantem

Wirkungsgrad vorgestellt [Ore91]. Aktuell wird an der Optimierung organischer Solarzellen gearbeitet, um kostengünstigere und effizientere Alternativen zu den anorganischen Halbleitermaterialien zu finden [Mar06, Sun05].

Ein weites Anwendungsgebiet betrifft die Realisierung funktioneller Einheiten auf molekularer Ebene im Hinblick auf eine nanoskalige Elektronik, Optoelektronik oder Photonik [Ray02, Bal03]. Hier gibt es seit einigen Jahren bereits industrielle Produkte, die unter anderem als organische compact Discs (CDs) oder Licht emittierende Dioden (OLEDs) auch Einzug in das Alltagsleben gefunden haben. Lösungen basierend auf organischen Molekülen bringen einige grundlegende Vorteile gegenüber den metallischen Leitern sowie den kristallinen Halbleitern der klassischen Festkörperphysik mit sich: Die Struktur der organischen Moleküle kann durch ihre Synthese kontrolliert werden, so dass bei vergleichbar geringen Material- und Produktionskosten Funktionalität auf der (sub-)Nanometer-Skala erzielt werden kann. Der Phantasie beim Design von molekularen funktionellen Einheiten sind dank der Vielzahl von möglichen Verbindungen auf verschiedenen Komplexitätsstufen keine Grenzen gesetzt. Besonderes Interesse gilt der Realisierung aktiver Elemente, da molekulare Verbindungen auf externe Stimuli wie elektromagnetische oder elektrische Felder auf der Femto- bis Pikosekunden Skala (10^{-15} bis 10^{-12} s) antworten können und daher prinzipiell entsprechende Taktgeschwindigkeiten einer molekularen Elektronik im THz-Bereich denkbar sind.

Die erwähnte Vielfalt und Komplexität organischer Strukturen ist ein Vorteil gegenüber der uniformen Erscheinungsform von klassischen Metallen und Kristallen. Diese Eigenschaften sind aber auch dafür verantwortlich, dass grundlegende Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen wie chemischen Eigenschaften – und somit der gewünschten Funktionalität – schwer eindeutig aufzudecken sind. So sind quantitative Gesetzmäßigkeiten in der organischen Chemie auch für die fundamentalen Prozesse jeweils auf relativ kleine Molekülklassen beschränkt [Eng97, Ham70, Han91, Har87]. Mangels grundlegender quantitativer Regeln und daraus ableitbarer Vorhersagen muss daher bei der Synthese oft der pragmatische, ziel-orientierte Weg gewählt werden. In der relativ neuen Disziplin der kombinatorischen Chemie wird daher versucht, mit Syntheserobotern und High-Through-Put-Screening möglichst rasch eine Vielzahl von Synthesewegen zu erproben und so Produktausbeuten zu optimieren oder neue Verbindungen zu synthetisieren und deren Wirkung auf bestimmte biologische Ziele zu testen [Liu99, Ste00].

Das Verständnis der Einzelschritte einer Reaktion mit möglichen elementaren Prozessen tritt bei dieser Herangehensweise in den Hintergrund. In der physikalischen organischen Chemie hingegen wird versucht die Mechanismen aufzuklären, die für die Reaktivität verantwortlich sind. Hier wurde in den 70iger Jahren die Bedeutung des ET als elementarer

Prozess der organischen Chemie mehr und mehr wahrgenommen und das Konzept der paarweisen Bewegung von Elektronen aufgegeben. Diese Entwicklung wurde stimuliert mit Fördergeldern für die erwähnte Forschung zur Konversion von Solarenergie und unterstützt durch das Aufkommen der technischen Möglichkeiten Reaktionskinetiken in Echtzeit auf immer kürzeren Zeitskalen verfolgen und so auch Zwischenprodukte einzelner Reaktionsschritte nachweisen zu können [And05]. Als wichtige Techniken sind hier zu nennen: die stopped-flow-Technik, die gepulste Radiolyse, die Flash-Thermo- und Photolyse sowie später die entsprechenden Laser-Flash-Techniken. Die durch die externe Störung ausgelöste Reaktion in einer makroskopischen Probe wird jeweils über die spektroskopischen Signaturen ihrer transienten Zustände verfolgt, historisch vor allem im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, später auch im Infraroten sowie mit Methoden wie der Kern- und Elektronenspinresonanz.

Heutzutage wird für den Großteil der bindungsbildenden Reaktionen nicht mehr die Frage gestellt ob ein ET beteiligt ist, sondern vielmehr ob ET und Bindungsbildung in einem Schritt oder in getrennten Schritten stattfinden [Pat97, Pro85]. Für die jeweiligen Reaktionsmechanismen lassen sich problemlos Konstellationen von Reaktionspartnern finden, die über Tage und Jahre stabil sind oder aber bei Kontakt „instantan“ reagieren. Die Geschwindigkeit und die Produktverteilung einer Reaktion können dabei signifikant von der Umgebung beeinflusst werden. „Eine chemische Reaktion kann nicht von dem Medium getrennt werden, in dem sie stattfindet“ stellte Menshutkin bereits 1890 fest [Men90]. Mit der Kenntnis, wie ein Molekül im Innersten zusammenhält, wird die Einflussnahme der Lösungsumgebung offensichtlich: die molekulare Elektronenverteilung wird durch permanente und induzierte elektrostatische Wechselwirkung mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen stabilisiert. Man spricht von der Solvation des Systems gelöstes Molekül und Lösungsumgebung. Während einer Reaktion muss die Gleichgewichtskonfiguration des Ausgangszustands in Richtung des Produkts verlassen werden, die Elektronenverteilung ändert sich (in erster Näherung) als Funktion der Kernkoordinaten. Die zur Auslenkung der Kerne notwendige Energie wird über Stöße mit umgebenden Molekülen und statistischen Fluktuationen der thermisch besetzten Schwingungsniveaus in den Moden entlang der Reaktionskoordinaten angesammelt. Wie R. A. Marcus erkannt hatte, ist eine Änderung der Lösungsmittelkonfiguration nicht nur Folge der molekularen Konfigurationsänderung, sondern Voraussetzung für diese, wenn dem System nicht von außen Energie zugeführt wird [Mar56]. Bei entsprechendem Verhältnis des Reorganisationsaufwands in den intramolekularen Koordinaten zu dem in den Lösungsmittelkoordinaten kann die Dynamik des Lösungsmittels zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Reaktion werden.

Mit den oben erwähnten experimentellen Methoden können zwar viele bimolekulare Re-

aktionen über ihre makroskopische Kinetik verfolgt werden, die elementaren Schritte von ET, Bildungsbildung oder –bruch sowie dynamische Solvationsprozesse können aber nicht voneinander getrennt und direkt untersucht werden. Die Diffusion und Orientierung der Reaktionspartner zueinander sowie die thermische Aktivierung der Konfigurationsänderung überlagern als statistische Prozesse im Ensemble der Moleküllösung die mikroskopischen Prozesse. Ein direkterer Zugang zu den Prozessen auf molekularem Niveau wird durch die Untersuchung von intramolekularen Reaktionen möglich, die durch einen ultrakurzen Lichtblitz über elektronische Anregung ausgelöst werden. Solche photoinduzierten Reaktionen haben prinzipiell gezeigt, dass die Geschwindigkeit in Abhängigkeit der untersuchten Systeme und der Umgebung starken Variationen unterworfen ist: So konnten einige höchsteffiziente ET-Prozesse im Femtosekunden Bereich und somit auf der Skala einzelner molekularer Schwingungsperioden aufgelöst werden. Dieser Zeitbereich stellt auch das theoretische Limit molekularer Reorganisation dar. In anderen, teils verwandten Systemen konkurrieren hingegen ET-Prozesse und eine mögliche, damit einhergehende Reaktivität mit der physikalischen Deaktivierung der elektronischen Anregung, die weit über den Nanosekunden-Bereich hinaus reichen kann.

Was sind die molekularen Parameter, die diese Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsdynamik und damit auch der Produktausbeute bestimmen? Wie stehen ET, mögliche Bindungsumlagerung und Solvationsprozesse miteinander in Verbindung? Variieren die Reaktionsmechanismen mit Struktur und Lösungsmittel? (Wann) wird der ET durch die Reorganisation des Lösungsmittels kontrolliert und wie äußert sich das in der Reaktionsdynamik?

In der vorliegenden Arbeit wird diesen Fragen über Echtzeitbeobachtung der elementaren Reaktivität in Abhängigkeit von molekularer Struktur und Umgebung an ausgewählten Beispielen nachgegangen. Ein Fokus liegt auf der Reorganisation von Methylderivaten um das zentrale sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom. Die Methylkonfiguration als die elementarste Einheit in der organischen Chemie ermöglicht eine feste Anordnung von funktionellen Gruppen bei geringer elektronischer Wechselwirkung zwischen diesen. Durch Variation der funktionellen Gruppen können so physikalische und chemische Eigenschaften abgestimmt werden ohne das Molekülgerüst grundsätzlich zu ändern. Hier werden so an verschieden strukturierten Methyl-Abkömmlingen elementare Aspekte organischer Reaktivität unter vergleichbaren Bedingungen adressiert. An einer laktonischen Variante eines verbrückten Triarylmethan-Derivats wird die intramolekulare ET-Reaktion unter dem Einfluss der Lösungsumgebung untersucht (Kapitel 4). Während dieses System unter den gewählten Bedingungen nicht-reaktiv ist, werden Bindungsbruch und –bildung an einigen Diarylmethan-Derivaten mit bezüglich ihrer makroskopischen Reaktivität klassifizierten Substi-

tuenten studiert (Kapitel 5). Dihydroazulen-Derivate als potentielle molekulare Schalteinheiten spannen den Bogen zwischen der Behandlung der grundlegenden Fragestellungen der physikalischen organischen Chemie und potentiellen Anwendungen (Kapitel 6). Die reversible Konfigurationsänderung um ein zentrales, sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom wurde für Derivate mit stark unterschiedlichen makroskopischen Schalteigenschaften aufgelöst. In Kapitel 7 wird die herkömmliche, rein flüssige Lösungsumgebung durch kristalline Zeolithkäfige ersetzt. Diese wohldefinierte, auf der Nanometerskala periodische Umgebung erlaubt es potentielle molekulare funktionelle Einheiten zu lokalisieren und Grundlagenforschung unter bekannten räumlichen und physikalisch-chemischen Randbedingungen zu betreiben. Hier wird eine Lösung vorgestellt, mit der die Wirt-Gast-Wechselwirkung bei unverminderter Zeitauflösung über transiente Absorption verfolgt werden kann.

Nach einem kurzen Abriss des theoretischen Hintergrunds und allgemeiner Grundlagen (Kapitel 2) werden in Kapitel 3 die technologischen Entwicklungen dieser Arbeit dargelegt. Diese erlauben es erstmals photoinduzierte Prozesse von der Primärdynamik auf der Femtosekunden-Skala über elektronische Deaktivierung bis hin zu möglichen Konformationsänderungen des Grundzustands auf der Millisekunden-Skala unter identischen Anregungsbedingungen direkt zu verfolgen.

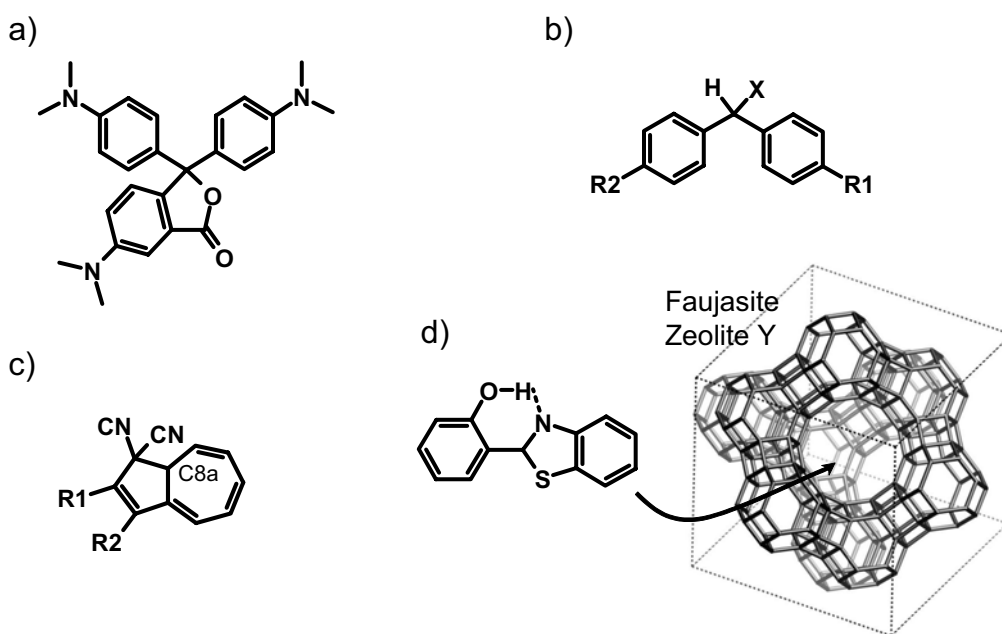


Abb. 1: Untersuchte organische Verbindungen a) Kristal-Violett-Lakton, ein laktonisches Derivat der Triarylmethane, b) Diarylmethan-Derivate mit abgestimmten Substituenten R c) Dihydroazulen-Derivate mit verschiedenen makroskopischen Schalteigenschaften der Konfigurationsänderung um das zentrale, sp^3 -hybridisierte C8a und d) nano-kolloidale Wirt-Gast-Systeme: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-Benzothiazol in Zeolithen.

2 Grundlagen chemischer Kinetik und Dynamik

Die Planbarkeit von chemischer Reaktivität ist eng verbunden mit der Kenntnis der Geschwindigkeiten der beteiligten elementaren Prozesse und konkurrierender Reaktionsschritte. Da eine Reaktion eine Vielzahl von konsekutiven und parallelen Reaktionsschritten beinhalten kann, können aus der Analyse der Endprodukte allein Prognosen für vermeintlich ähnliche Ausgangsstoffe nur sehr beschränkt abgeleitet werden. Durch Echtzeitbeobachtung der elementaren Prozesse und möglicher Zwischenprodukte können Geschwindigkeiten typischer Reaktionen katalogisiert werden. Auf diesem empirischen Erfahrungsschatz aufbauend können grobe Vorhersagen zu den Produkten und Ausbeuten ähnlicher Reaktionen getroffen werden. Dieser Ansatz ist allerdings auf Grund der beschriebenen Vielfalt organischer Reaktivität sehr aufwendig und setzt prinzipiell die Kenntnis der über die Reaktivität entscheidenden Parameter voraus.

Ein weiterführendes fundamentales Verständnis kann gewonnen werden, wenn die Geschwindigkeit der elementaren Prozesse mit den strukturellen Parametern eindeutig korreliert werden kann. Um Struktur-Reaktivitäts-Korrelationen zu erstellen sollte einerseits die molekulare Struktur über Synthese so abgestimmt werden, dass möglichst nur ein Parameter signifikant geändert wird. Dessen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sollte dann unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen direkt studiert werden.

Andererseits muss der Einfluss der externen Parameter von den internen, strukturellen separiert werden. Zu diesen externen Parametern gehören thermodynamische Größen wie Druck und Temperatur, die die Geschwindigkeits-, Rotations- und Schwingungsverteilung der Reaktanten bestimmen. In Gasphase sind diese Verteilungen der Produktzustände mit geeigneten experimentellen Methoden zugänglich. In Molekularstrahlexperimenten können die Reaktanten einfacher bimolekularer Reaktion gezielt in spezifischen Quantenzuständen präpariert und mit wohldefinierter Energie zur einmaligen Kollision gebracht werden. So kann die Produktbildung auf molekularem Niveau untersucht werden [Her86, Mik08].

In kondensierter Phase stehen die gelösten Moleküle auf der Zeitskala chemischer Prozesse im kontinuierlichen Kontakt mit dem Lösungsmittel. Stöße mit Lösungsmittelmolekülen führen eine spezifische Zustandsverteilung, die durch ein Experiment oder den Reaktionsprozess präpariert wurde, auf der Pikosekunden-Skala zu einer thermischen Verteilung. Während in der Gasphase bei einer bimolekularen Reaktion von einem zeitlich isolierten Stoß der Reaktanten ausgegangen werden kann, formt das Lösungsmittel eine Art Käfig, so dass die Reaktanten einige Zeit in Kontakt gehalten werden. Wech-

selwirkungen mit dem Lösungsmittel sorgen auf vielfältige Weise dafür, dass Rückschlüsse aus der Gasphase nur sehr eingeschränkt auf die kondensierte Phase übertragen werden können.

Klassisch kann das Lösungsmittel als ein Wärmebad betrachtet werden, das die Aktivierungsenthalpie zur Auslenkung der Kerne aus der ursprünglichen Gleichgewichtskonfiguration des Eduktzustands über mechanische und elektrostatische Wechselwirkung mit den Reaktanten zur Verfügung stellt (siehe Abbildung 2.1). Nach der Passage des Übergangszustands nimmt es die überschüssige innere Energie des Produktzustands auf und stabilisiert diesen thermisch und oft auch elektrostatisch, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion rasch abnimmt. Das Lösungsmittel kann sowohl die energetischen Verhältnisse als auch die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen.

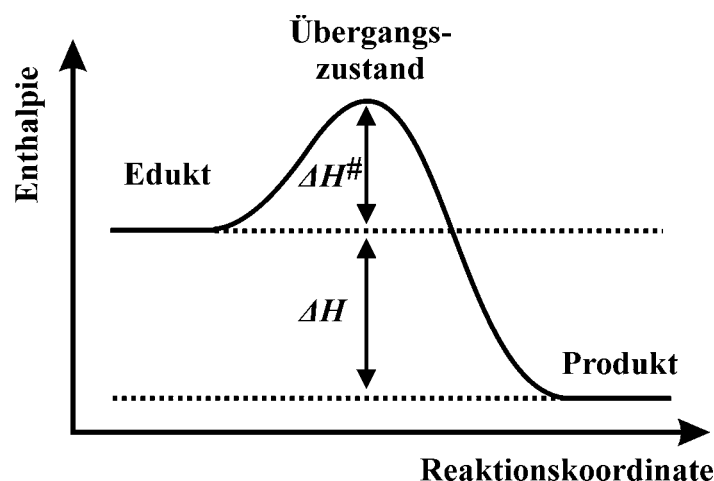


Abb. 2.1: Energieschema einer elementaren Reaktion entlang der Reaktionskoordinate mit der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und der bei der Reaktion frei werdenden Enthalpie ΔH .

Werden während einer Reaktion die Ladungsverhältnisse signifikant geändert wie das für den Großteil von Reaktionen der Fall ist, so führt die elektrostatische Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen zu einer unterschiedlichen Stabilisierung der an der Reaktion beteiligten Zustände. Die Polarität des Lösungsmittels kann so über die bei der Reaktion frei werdende Enthalpie ΔH deren thermodynamische Verteilung bestimmen. Durch die Beeinflussung des Niveaus des Übergangszustandes und somit der Aktivierungsenthalpie wird aber auch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich diese Gleichgewichtsverteilung einstellt.

Die Reaktionskoordinate kann in den seltensten Fällen als eindimensionale Bewegung angesehen werden. Sie fasst vielmehr simultane Änderungen in verschiedenen geometrischen Freiheitsgraden der Kern- und Elektronenkoordinaten zusammen. Die Träg-

heit der Lösungsmittelmoleküle kann dieser komplexen Bewegung mechanisch und elektrostatisch als mikroskopische Reibung entgegenwirken und so die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate verlangsamen.

Im Folgenden wird ein kurzer Abriss über Theorien zur Geschwindigkeit von Reaktionen in Lösung gegeben, die es erlauben die thermodynamischen Größen von den molekularen Eigenschaften – insbesondere den energetischen Verhältnissen - zu trennen. Das erreichbare mikroskopische, molekulare Verständnis, das aus den experimentell bestimmten Kinetiken beziehungsweise Dynamiken abgeleitet werden kann, wird für die verschiedenen Reaktionstypen dargelegt.

2.1 Ratentheorien zur chemischen Reaktivität in Lösung

Allgemein kann die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion $A + B = C$ über die Ratengleichung

$$(F2.1) \quad \frac{d[C]}{dt} = k[A][B]$$

bestimmt werden, mit zeitabhängigen Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ der Reaktanten. Für unimolekulare Reaktionen vereinfacht sich F2.1 entsprechend auf die Konzentration eines Reaktanten. Die „Ratenkonstante“ oder „absolute Geschwindigkeitskonstante“ k ist die Größe, die die intrinsische Reaktivität des molekularen Systems wieder gibt, aber auch von thermodynamischen Größen – insbesondere der Temperatur – abhängt.

Die Temperaturabhängigkeit von k gemäß $e^{-const/T}$ wurde am Ende des 19. Jahrhunderts erstmals empirisch von van't Hoff erkannt [Hof84]. Arrhenius interpretierte den exponentiellen Faktor als Aktivierungsenergie E_A , die die Reaktanten mindestens aufnehmen müssen, um über einen so genannten Übergangszustand den Produktzustand zu erreichen [Arh89]. Die nach ihm benannte Arrhenius-Gleichung

$$(F2.2) \quad k = A \cdot \exp(-E_A / k_B T)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B gibt das experimentell beobachtete Verhalten vieler Reaktionen über die typischen, chemisch relevanten Temperaturbereiche wieder. Der präexponentielle Faktor A hat die Einheit s^{-1} für unimolekulare Reaktionen, beziehungsweise $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ für bimolekulare. Diese empirische Beziehung findet in verschiedenen kinetischen Theorien ihre Entsprechung. So konnte Eyring 1935 als einer der Begründer der Theorie des Übergangszustandes (*transition state theorie*, TST) ein ähnliches Verhal-

ten allgemein aus der statistischen Thermodynamik ableiten [Eyr35]. Ausgehend von der Annahme, dass der Übergangszustand als der höchste Punkt auf dem Reaktionspfad mit dem Ausgangszustand (siehe Abbildung 2.1) im Gleichgewicht steht und dieser höchste Punkt bei Erreichen immer in Richtung des Produkts verlassen wird, kann die Eyring-Gleichung formuliert werden:

$$(F2.3) \quad k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / k_B T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp(\Delta S^\ddagger / k_B) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger / k_B T)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der freien Enthalpie ΔG^\ddagger , die zur Bildung des Übergangszustands vom Eduktzustand aus notwendig ist. ΔG^\ddagger enthält den Anteil der Enthalpie- und Entropieänderung: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. ΔH^\ddagger steht mit E_A in Verbindung: $\Delta H^\ddagger = E_A - k_B T$. In der freien Enthalpie sind auch Beiträge des Lösungsmittels enthalten. Der Übergangszustand stellt eine instabile molekulare Konfiguration dar, in der bestimmte Bindungen brechen beziehungsweise neu gebildet werden und allgemein die Bindungslängen und -winkel zwischen Edukt- und Produktkonfiguration angepasst werden. Da die Passage des Übergangszustands also häufig eine Einschränkung in den molekularen Freiheitsgraden voraussetzt, ist die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger negativ, so dass der präexponentielle Faktor – oft als die „Frequenz“ der Reaktion im Übergangszustand bezeichnet – verringert wird. Werden die Möglichkeiten der Translation und Rotation erhöht wie dies bei Dissoziationsprozessen zu eigenständigen Fragmenten der Fall ist, kann ΔS^\ddagger positive Werte annehmen. Der Entropie-Faktor kann jedoch häufig vernachlässigt werden, so dass mit dem Wert $k_B T/h \sim 6,1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bei 293 K gearbeitet wird. Wigner erkannte, dass der präexponentielle Faktor der konventionellen TST generell als Obergrenze anzusehen ist und führte einen Transmissionskoeffizienten (oft als κ bezeichnet) ein, der dem möglichen Umkehren vom Übergangszustand aus (*barrier recrossing*) Rechnung trägt [Wig38].

Kramers Beitrag zur Ratentheorie basiert auf Einsteins Arbeit zur Brownschen Bewegung [Ein05]. Die Bewegung über die Barriere wird als stochastische Trajektorie des molekularen Systems in seinem Kraftfeld berechnet, wobei die mikroskopischen Reibungskräfte mit der Umgebung berücksichtigt werden [Kra40]. Diese Theorie schließt ein mögliches Umkehren vom Übergangszustand explizit mit ein. Der Begriff der Reibung bezieht sich dabei nicht auf die hydrodynamischen Translations- und Rotationsbewegungen der Reaktanten im Lösungsmittel, sondern auf eine der Bewegung des molekularen Systems entlang der Potentialfläche linear entgegenwirkende Kraft. Im Bereich mäßiger Reibung wird die Rate der konventionellen TST als obere Grenze mit Abweichungen innerhalb einer Größenordnung erhalten. Die konventionelle TST ist der ballistische Grenzfall der Kramertheorie, wenn die Trägheit des Systems im Falle geringer

Reibung nur die Vorwärtsrichtung am Übergangszustand zulässt.

Marcus entwickelte eine TST für ET-Reaktionen in Lösung, ausgehend vom so genannten „*Outer-sphere*“ ET zwischen metallischen Ionen, also Reaktionen mit geringem räumlichen Überlapp der elektronischen Orbitale im Übergangszustand [Mar56]. Er erkannte den wichtigen energetischen Aspekt der elektrostatischen Wechselwirkung mit der Lösungsmittelumgebung. Der eigentliche ET erfolgt analog zum Franck-Condon Prinzip als Sprung des Elektrons, instantan auf der Zeitskala von Kern- und Molekülbewegungen und somit bei konstanter Molekül- und Lösungsmittelkonfiguration. Die für den ET günstige nukleare Konfiguration im Übergangszustand ist also auch in dieser TST im quasistationären Gleichgewicht mit den Eduktzuständen. Das Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel wird hingegen während des Elektronsprungs im Übergangszustand verlassen, da die Lösungsmittelumgebung nicht zugleich auf die elektrostatische Konstellation vor und nach dem ET eingestellt sein kann. Fluktuationen der Lösungsmittelmoleküle um die Gleichgewichtskonfiguration sind daher notwendig um unter Erhaltung der Energie den Übergangszustand des ET zu erreichen. In diesem Sinne sind Lösungsmittelbewegungen nicht Folge des ETs, sondern dessen Voraussetzung.

Die generalisierte Koordinate q der Reaktion beinhaltet also neben einigen intramolekularen Schwingungsfreiheitsgraden eine Vielzahl von Orientierungs-, Schwingungs- und Translationsbewegungen von Lösungsmittelmolekülen und repräsentiert somit eine multidimensionale Bewegung auf einer komplexen Potentialfläche. Marcus behandelte die Freiheitsgrade der molekularen Schwingung gemäß dem Modell des klassischen harmonischen Oszillators mit identischen Federkonstanten f für Edukt und Produkt. Die elektrische Polarisierung des Lösungsmittels und die Ladungsverteilung der Reaktanten wurden in eine lineare Beziehung gesetzt. Unter diesen Bedingungen ergeben sich die Potentialkurven der freien Energie des Edukt- und Produktzustands jeweils als parabolische Funktion der Reaktionskoordinate (siehe Abbildung 2.2). Die Auslenkung des Eduktzustands bis zum Kreuzungspunkt der Parabeln unter Aufnahme der Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger ermöglicht den ET zur Potentialfläche des Produkts mit anschließender Relaxation zu dessen Gleichgewichtsgeometrie. Theoretisch kann die Gleichgewichtsgeometrie des Produkts q_P auch direkt von der Potentialfläche des Edukts mit einem ET als senkrechtem, strahlendem Übergang erreicht werden. Die zur entsprechenden Auslenkung der Eduktkonfiguration notwendige Energie wurde von Marcus als Reorganisationsenergie λ bezeichnet:

$$(F2.4) \quad \lambda = 0.5f(q_P - q_E)^2$$

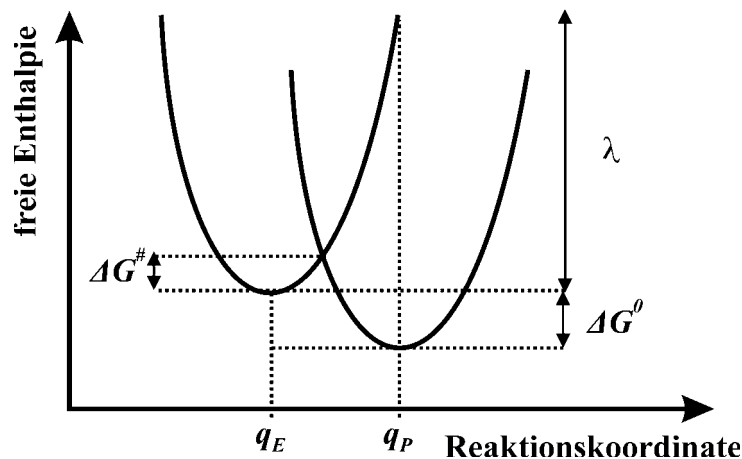


Abb. 2.2: Freie Enthalpie Parabeln für Elektron-Transfer-Reaktionen als Funktion der generalisierten Reaktionskoordinate. ΔG^\ddagger ist die freie Aktivierungsenthalpie, die notwendig ist um vom Eduktzustand aus den Übergangszustand zum Produkt zu erreichen.

Mit dieser Reorganisationsenergie λ kann die freie Enthalpie der Aktivierung ΔG^\ddagger (siehe F2.3) mit der freien Enthalpie der Reaktion ΔG^0 in Relation gesetzt werden:

$$(F2.5) \quad \Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 + W$$

Diese Formel ist allgemein als die Marcus-Gleichung bekannt. Der so genannte Arbeitsterm W tritt bei bimolekularen Reaktionen zwischen geladenen Reaktanten auf und beschreibt die Änderung der elektrostatischen freien Energie beim Annähern der Reaktionspartner.

Die Erweiterungen der klassischen Marcus-Theorie behandeln die molekularen Koordinaten quantenmechanisch, so dass die Barriere nicht nur überquert, sondern auch durchtunnelt werden kann [Efr76, Hus61, Jor76, Lev59]. Der Tunneleffekt zwischen Schwingungsniveaus des Edukt- und Produktzustandes sorgt vor allem bei niedrigen Temperaturen oder stark exergonen Reaktionen ($\Delta G^0 \ll 0$) für deutliche Abweichungen von der klassischen Theorie. Entsprechend der elektronischen Kopplungsstärke H_{EP} zwischen Edukt- und Produktzustand werden ET-Prozesse in zwei Grenzbereiche eingeteilt, für die explizite Lösungen des präexponentiellen Faktors A (F2.2) bestimmt werden können. Im Fall geringer elektronischer Kopplung H_{EP} am Kreuzungspunkt der Parabeln kann der Elektronentransfer als ein nicht-strahlender Übergang mit der quantenmechanischen Störungstheorie behandelt werden (non-adiabatischer oder diabatischer Fall). Mit Fermi's goldener Regel ergibt sich bei Temperaturen, die ausreichen um alle intramole-

kularen Schwingungen anzuregen (*high temperature limit*):

$$(F2.6) \quad A = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{H_{EP}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit beim Passieren des Kreuzungspunktes ist deutlich unter 1. Im Fall starker elektronischer Kopplung wird der eigentliche Kreuzungspunkt vermieden, die elektronischen Niveaus werden aufgespalten, so dass sich gemeinsame Potentialflächen zwischen Edukt und Produkt bilden. In diesem so genannten adiabatischen Limit wird die Barriere bei Erreichen überquert, der präexponentielle Faktor ist eine effektive Frequenz einer Kernbewegung entlang der Reaktionskoordinate.

Mit der Marcus-Theorie können ET-Prozesse in vielen chemischen und biologischen Systemen quantitativ beschrieben werden. Die Marcus-Gleichung wurde auch auf Reaktionen angewandt, die über einen einfachen Nettotransfer eines Elektrons hinausgehen: ET-Prozesse, die von einem Bindungsbruch begleitet werden [Cos06] und den Transfer von Protonen [Cos07, Sjö00], Atomen oder Molekülgruppen mit einschließen [Gar01, Leu84]. Eine Konsequenz der quadratischen Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der freien Enthalpie der Reaktion (F2.5) konnte 1984 erstmals an intramolekularem ET [Mil84] und später auch an intermolekularem ET experimentell bestätigt werden [Gul97, Mat88]: Die der Intuition widersprechende Abnahme der Rate k mit zunehmender Triebkraft ΔG^0 im so genannten invertierten Bereich, das heißt für $|\Delta G^0| > \lambda$. Marcus erhielt für seine Theorie 1992 den Nobelpreis für Chemie. Die Referenzen [Bar96, Ebe87, Hei93, Mar85] geben einen ausführlichen Überblick über ET-Prozesse und die Marcus-Theorie teils mit direktem Bezug auf die organische Chemie.

Die beschriebenen Ratentheorien arbeiten mit der Annahme, dass die Reaktion zumindest bis zum Übergangszustand in einem Quasi-Gleichgewicht erfolgt. Die Vielzahl der Eduktzustände entlang der Reaktionskoordinate folgt also jeweils einer Maxwell-Boltzmann Verteilung. Die Trägheit der Lösungsmittelmoleküle kann allerdings dazu führen, dass das thermodynamische Gleichgewicht während der Reaktion verlassen wird. Dies ist der Fall, wenn die intramolekulare Bewegung entlang der Reaktionskoordinate auf der Zeitskala der Lösungsmittelrelaxation liegt oder schneller ist als diese. Dieser Einfluss der Lösungsmitteldynamik wird mit verschiedenen theoretischen Ansätzen behandelt [Jor88, Onu87, Sum86, Zus80]. Kramers Theorie sagt generell eine Verlangsamung der Reaktion durch die Reibung mit dem Lösungsmittel voraus. Eine einheitliche Theorie für die verschiedenen Reaktionsbereiche in Lösung, die sich in Abhängigkeit von der elektronischen Kopplungsstärke zwischen Edukt und Produkt und der molekularen Reibung des Lösungsmittels ergeben, existiert nicht [Gla05, Hei93]. In einer Reihe

von Übersichtsartikel wird der Stand der Ratentheorien und ihre Beschränkungen insbesondere durch die Relaxationsprozesse des Lösungsmittels diskutiert [Hän90, Vot96, Pol05].

2.2 Makro- und mikroskopische Reaktivität

Die Ratentheorien geben den statistischen Charakter einer elementaren Reaktion wieder und tragen der Vielzahl von möglichen Zuständen Rechnung, die das molekulare System mit einer Wahrscheinlichkeit gemäß einer Maxwell-Boltzmann Verteilung einnehmen kann. Die makroskopische Rate ergibt sich bei einer Temperatur T zu

$$(F2.7) \quad k_{makro}(T) = \frac{\int_{E_A}^{\infty} k_{mikro} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \cdot dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \cdot dE}$$

in der Nomenklatur von F2.2 mit der Aktivierungsenergie E_A . Die Ratentheorien erlauben es prinzipiell in einem makroskopischen System experimentell bestimmte Kinetiken zu interpretieren. Der Grad an mikroskopischem Verständnis, der daraus abgeleitet werden kann, hängt allerdings stark von den untersuchten Systemen ab. Für herkömmliche bimolekulare Reaktionen ist E nicht nur eine Funktion der intramolekularen Parameter, sondern auch der intermolekularen Parameter Abstand und Orientierung. Die Mittelung in F2.7 macht einen direkten Zugang zum Einfluss der strukturellen Parameter der Reaktanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unmöglich. Außerdem können die Ausrichtung der Reaktanten und ihre Annäherung durch Diffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden; man spricht dann von einer diffusionskontrollierten Reaktion, wenn die Stoßrate der Reaktanten, also die Häufigkeit des Aufeinandertreffens, die experimentell beobachtete Rate bestimmt. So werden nur die Kinetiken von ausreichend „langsamen“ bimolekularen Reaktionen mit Raten deutlich unter der lösungsmittelabhängigen Diffusionsgrenze von etwa $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von den spezifischen Verhältnissen des untersuchten molekularen Systems bestimmt. Die Kinetiken auf der Mikro- bis Millisekunden Skala kommen durch die thermische Aktivierung über das Molekülenensemble zu Stande und sind etliche Größenordnungen von der Zeitskala der Kernbewegungen im Femto- bis Pikosekunden Bereich entfernt, die für die mikroskopische Reaktivität entscheidend sind. Relaxationsprozesse wie das Abkühlen der Produkte und ihre Solvation durch das Lösungsmittel erfolgen im Vergleich zu Diffusion und thermischer Aktivierung instantan, so dass die entsprechenden Nicht-Gleichgewichtszustände experimentell nicht nachgewiesen und untersucht werden können. Ob die experimentell beo-

bachtete Kinetik tatsächlich einem elementaren Prozess oder einer Abfolge von mehreren elementaren Prozessen mit kurzlebigen Intermediaten zuzuordnen ist, kann nur selten eindeutig nachgewiesen werden [May02].

Auf die molekularen Mechanismen einer bimolekularen Reaktion in freier Lösung können also auch über Echtzeitbeobachtung der Reaktionskinetik meist nur indirekte Rückschlüsse gezogen werden. In unimolekulare Reaktionen hingegen sind die geometrischen Freiheitsgrade Abstand und Orientierung durch kovalente Bindung zwischen den intramolekularen Reaktanten zumindest stark eingeschränkt beziehungsweise eliminiert. Diese Konstellation erlaubt es prinzipiell, die Konfigurationsänderung während einer Reaktion in Echtzeit auf molekularem Niveau zu verfolgen, wenn der Zeitnullpunkt durch einen ultrakurzen Lichtblitz über das Ensemble der Moleküle einheitlich definiert wird. Entsprechend des typischen Frequenzbereichs molekularer Kernbewegung sind Lichtpulse mit Dauern von wenigen 10 fs notwendig, um auch die schnellst möglichen molekularen Transformationen verfolgen zu können. Der Lichtpuls kann die Reaktion über Anregung von einer oder mehreren Schwingungsmoden im elektronischen Grundzustand oder durch Anregung eines elektronischen Zustandes auslösen, also im Infraroten beziehungsweise UV bis sichtbaren Spektralbereich. Die Techniken zur Echtzeitbeobachtung dieser Femtochemie können die Elementarschritte chemischer Änderungen inklusive der intra- und intermolekularen Bewegungen zugänglich machen [Man95, Sri03, Zew96, Zew00]. Im Zusammenhang mit diesen mikroskopischen Einblicken wird häufig von der Reaktionsdynamik eines Systems gesprochen. Die Etablierung der entsprechenden Messmethode – der Femtosekunden Anrege-Abfrage Spektroskopie – sowie erste Arbeiten auf dem Gebiet der Femtochemie Ende der 80er Jahre wurden 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Durch die optische Anregung wird die Besetzung der Schwingungsmoden aus der thermischen, Maxwell-Boltzmann-Verteilung in eine spezifische überführt. Der Eduktzustand kann also präpariert werden, so dass prinzipiell die Rate als $k(E)$ und nicht als thermischer Mittelwert gemäß Formel 2.7 untersucht werden kann. In dem senkrecht über der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes liegenden und somit über optische Anregung zugänglichen Bereich der Potentialfläche des angeregten Zustandes, der sogenannten Franck-Condon Region, wird gemäß der spektralen Verteilung des Anregungspulses und der molekularen Übergangsdipolmomente eine Population kreiert. Da der optische Übergang das molekulare System auf der Zeitskala der Kernbewegung instantan in eine neue elektronische Konfiguration transformiert, sind die Kerne direkt nach Anregung gegenüber der neuen Gleichgewichtslage ausgelenkt. Ausgehend von dieser initialen Geometrie bewegt sich die Population entlang des stärksten Gradienten

Ist der Anregungspuls deutlich kürzer als die Periode einer Schwingungsmode, so wird diese kohärent angeregt, das heißt die Kernbewegung erfolgt über das Ensemble der Moleküle mit identischer Phase [Dha94, Muk95]. Der Lichtpuls erzeugt nicht nur über Absorption im angeregten Zustand ein kohärentes Wellenpaket, sondern über impulsive stimulierte Raman-Streuung auch im Grundzustand. Die Mittelung über das molekulare Ensemble wird vermieden, so dass die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes die Trajektorie eines Moleküls wiedergibt. Diese Schwingungskohärenz äußert sich im transienten Signal im Falle von aktivierten Moden mit gebundenem Charakter als Oszillation mit der Frequenz des Energieabstandes der jeweiligen Mode (siehe Abbildung 2.3). Die Dämpfungszeit dieser Oszillationen kann Auskunft über die Potentialfläche geben, auf der sich Wellenpaket bewegt, sowie über die Dephasierung durch die intra- und intermolekulare Schwingungsumverteilung.

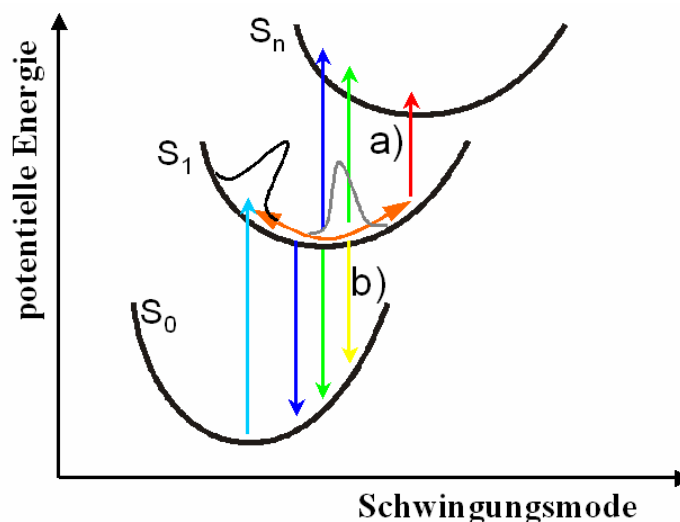


Abb. 2.3: Schema zu kohärenten Schwingungswellenpaketen und der oszillatorischen Modulation a) der transienten Absorption und b) der stimulierten Emission.

In gelösten, organischen Molekülen mit den vielfältigen Möglichkeiten des intra- und intermolekularen Energieaustauschs findet dieses Dephasieren des durch die Anregung präparierten Zustandes sehr rasch statt. Die Umverteilung der Schwingungsenergie innerhalb des Moleküls über anharmonische Kopplung von Moden sowie das Thermalisieren der zugeführten Energie über Stöße mit der Umgebung finden im Bereich von einigen 100 fs beziehungsweise einigen ps statt [Stra96]. Die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel sorgt auch für das rasche elektronische Dephasieren innerhalb weniger 10 fs, so dass die Beiträge elektronischer Kohärenz für die meisten Dynamiken nicht relevant sind.

Die Ausgangslage für die photoinduzierte Reaktivität ist also in Lösung während der ersten Pikosekunden alles andere als statisch. Das ballistische, moden-spezifische Verhalten des initialen Wellenpaketes wird abhängig vom molekularen System mehr oder weniger rasch vom statistischen Regime einer thermischen Population abgelöst. Auch die elektrostatische Konstellation zwischen gelöstem Molekül und Umgebung wird durch die Lichtanregung aus dem Gleichgewicht gebracht. Die dielektrische Reorganisation der benachbarten Lösungsmittelmoleküle nach der photoinduzierten Änderung der Ladungsverteilung des Moleküls erfolgt mit einer komplexen Dynamik ebenfalls im fs – ps Bereich. Dielektrische und vibrationelle Reorganisation nach der externen Störung können somit langsamer als die eigentliche strukturelle Reorganisation sein. Die Phänomene einer Nicht-Gleichgewichts-Konstellation, die zum limitierenden Faktor chemischer Reaktivität werden können und in den einfachen Ratentheorien nicht behandelt werden, können daher über das Studium photoinduzierter Prozesse adressiert werden.

Auch auf den nachfolgenden Zeitskalen können verschiedene Prozesse das Schicksal des angeregten Systems bestimmen. Allgemein konkurriert die chemische Reaktivität mit der physikalischen Deaktivierung der elektronischen Anregung. Letztere kann von verschiedenen Mechanismen kontrolliert werden, die ihrerseits miteinander konkurrieren. Der jeweils auf Grund der molekularen Verhältnisse dominante Mechanismus legt das zeitliche Fenster für eine mögliche chemische Transformation aus einem angeregten Zustand fest: interne Konversion (typischerweise im Bereich ps – μ s), Fluoreszenz (ps – ns) und Phosphoreszenz (μ s – Minuten) nach Intersystem Crossing (ps – μ s). Im elektronischen Grundzustand können Isomerisierungsprozesse ohne und mit Bindungsumlagerung folgen oder allgemein chemische Reaktionen, deren Kinetik durch thermische Aktivierung bestimmt wird. Die angegebenen Zeiten sind typische Werte gemäß des Standes der Forschung, wie er zum Beispiel in [Tur91] oder [Zew00] dokumentiert ist.

Neben der fs-Anrege-Abfrage Spektroskopie an unimolekularen Systemen bieten Dank der Entwicklungen der letzten Jahre rechnergestützte Verfahren Zugang zur mikro-

skopischen Reorganisation während einer Reaktion. Gleichgewichtskonfigurationen können auch für größere molekulare Systeme wie die hier untersuchten standardmäßig quantenchemisch mit *ab-initio* Verfahren optimiert werden [Atk04]. Die Qualität der Ergebnisse hängt stark von der Definition des Basissatzes der Atomorbitale ab und auch davon, wie weit die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Den Schritt hin zur Moleküldynamik erlauben vor allem drei Ansätze, die insbesondere zur Beschreibung photochemischer Reaktionen geeignet sind.

Ausgehend vom Franck-Condon-Punkt werden über einige energetisch günstige Geometrien der Reaktion die Strukturveränderungen bis zum Produktzustand auf der von „relevanten“ Kernkoordinaten aufgespannten Potentialfläche unter Minimierung der Energie konstruiert [Gar06]. Dieser Reaktionspfad minimaler Energie (*Minimum Energy Path*) repräsentiert keine realistische Trajektorie eines schwingungsangeregten Moleküls, er liefert aber Informationen über die Energietopologie mit lokalen Minima, Sattelpunkten und Steigungen zwischen diesen Extrema.

Für bekannte Potentialflächen ist es möglich, den dynamischen Verlauf der strukturellen Reorganisation durch quantenmechanische Wellenpaketspropagation abzubilden. Diese Methode ermöglicht es, die kinetische Energie des Moleküls während des Reaktionsverlaufs wiederzugeben. Eine vollständige Darstellung der Dynamik ist auf Systeme mit wenigen Freiheitsgraden limitiert [Iye06, Viv07].

Ohne Einschränkung der Kern-Freiheitsgrade kann mittels semi-klassischer Trajektorien die Dynamik und Kinetik der Reaktion „*on-the-fly*“ berechnet werden. Die elektronische Wellenfunktion wird dabei voll quantenmechanisch berechnet und die Kernkoordinaten klassisch entlang des steilsten Gradienten der elektronischen Energiefunktion propagiert. Die Potentialfläche und ihre Gradienten werden dabei - rechenzeitsparend - jeweils nur am aktuellen Aufenthaltsort des Systems bestimmt. Die Entwicklung einer Trajektorie ist durch die Startbedingungen fest bestimmt, die Dynamik des experimentell beobachteten Ensembles ergibt sich als Mittelwert vieler einzelner Trajektorien [Bar07, Schr08b].

Bei all den angesprochenen Verfahren ist es jeweils notwendig, einen Kompromiss zwischen Rechenzeit und Exaktheit zu finden. Der Großteil der aktuellen theoretischen Studien beschreibt isolierte Systeme ohne sterische und elektrostatische Wechselwirkung mit der Reaktionsumgebung. Oft hängen die quantenchemischen Ergebnisse stark von den eingesetzten Methoden ab. Ein kritischer Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist daher notwendig, um aussagekräftige Rückschlüsse auf konkrete molekulare Systeme ziehen zu können, aber auch um die theoretischen Ansätze weiter zu entwickeln.

3 Eigene experimentelle Entwicklungen: Echtzeitbeobachtung vom Femto- bis Millisekunden Bereich

Die hier gewählte Methode zur Untersuchung der molekularen Ladungstransferreaktionen ist die transiente Absorptionsspektroskopie im Bereich der ultravioletten (UV) bis nahinfraroten (NIR) Strahlung. In diesem spektralen Bereich führen Absorption und Emission eines Photons durch ein Molekül zu einem Übergang zwischen elektronischen Molekülzuständen. Kommt es während einer Reaktion zu einem Wechsel zwischen zwei elektronischen Zuständen oder einer Relaxation eines elektronischen Zustandes relativ zu einem anderen, so schlägt sich dies direkt in einer Absorptionsänderung des Abfragepulses nieder. Da ein Elektronentransfer (und auch Protontransfer) immer zu einem Wechsel zwischen zwei elektronischen Konfigurationen eines molekularen Systems führt, unterscheiden sich die Reaktanten des ET in ihrer elektronischen Absorption, der experimentellen Observablen. Ein Ladungstransfer muss hingegen nicht zwingend mit einer signifikanten strukturellen Umlagerung des Kerngerüsts einhergehen. Struktursensitive Methoden wie Röntgen- oder Infrarotspektroskopie sind infolgedessen nur bedingt geeignet Elektronentransferprozesse aufzulösen. Insbesondere das energetische Absinken von elektronischen Zuständen mit Ladungstransfercharakter während der Reorganisation der polaren Umgebung, der Solvation, kann am besten im UV bis NIR detektiert werden. Dieser Prozess ist für viele molekulare Systeme von zentraler Bedeutung und kann die Reaktivität entscheidend beeinflussen (siehe Kapitel 4 und 6). Die erwähnten struktursensitiven Techniken können zusätzliche Informationen liefern sind aber alleine stehend für die Klärung der hier behandelten Fragestellungen unzureichend. Ähnliches gilt für zeitaufgelöste Methoden der Fluoreszenzspektroskopie (*fluorescence up conversion*, *Kerr shutter*), da diese auf ausreichend emittierende Moleküle beschränkt und auf Grundzustandsdynamiken nicht sensitiv sind.

Wie in Kapitel 2 dargelegt, kann sich die primäre photoinduzierte Dynamik im direkten Anschluss an die Absorption des Photons auf der Femtosekunden (fs) Zeitskala abspielen. Nachfolgende physikalische Relaxationsprozesse sowie chemische Reaktionen können sich weit in den Millisekunden (ms) Bereich erstrecken. Das Verständnis der oft komplexen Abläufe auf möglichen konkurrierenden sowie sequentiellen Reaktionspfaden erfordert die Identifizierung der transienten Zustände und somit die Aufnahme der photoinduzierten Absorptionsänderung in Echtzeit. Die entsprechenden Experimente müssen also einen Zeitbereich von bis zu 14 Größenordnungen abdecken und dabei möglichst unter identischen Anregungsbedingungen ausgeführt werden. Nur so kann gewährleistet werden, dass mit den verschiedenen Methoden tatsächlich die Kinetiken derselben Popu-

lation verfolgt werden.

Die Methoden transienter Absorptionsspektroskopie können gemäß zweier Messprinzipien mit konträren Ansätzen eingeteilt werden: Die klassisch als Blitz-Photolyse bezeichnete Technik benutzt kontinuierliche Lichtquellen als Absorptionssonde; das zeitliche Auflösungsvermögen wird durch das elektronische Ansprechen der Detektion bestimmt und ist so auf einige Piko- bis Nanosekunden beschränkt. Die Absorptionsdynamiken können bei einmaliger Anregung in ihrer Gesamtheit auf der zugänglichen Zeitskala aufgenommen werden („Einzelschuss“ Messmethode). Die Anrege-Abfrage Spektroskopie hingegen bedient sich ausreichend kurzer Lichtpulse, die von der gleichen Femtosekunden Laserquelle abgeleitet sind und durch mechanische Variation der optischen Wegstrecke zueinander verzögert werden. Für verschiedene Verzögerungen wird jeweils die photoinduzierte Absorptionsänderung zeitlich integriert gemessen, durch Aneinanderreihen der einzelnen Messpunkte ergibt sich die Absorptionsdynamik. Für die Zeitauflösung ist daher nicht das Ansprechverhalten der Detektion, sondern allein die Dauer der Femtosekunden Laserpulse entscheidend. In der Praxis ist diese Messmethode durch Strahlführung über die mechanische Verzögerungsstrecke auf den Zeitbereich bis zu wenigen Nanosekunden beschränkt.¹ Obwohl die beiden Techniken sich also hinsichtlich der beobachtbaren Zeitskalen ergänzen, werden sie selten im gleichen Projekt kombiniert. Die Anregungsbedingungen der bislang zur Verfügung stehenden Aufbauten zur Absorptionsspektroskopie dies- und jenseits der ns unterscheiden sich deutlich hinsichtlich Zentralwellenlänge, spektraler Breite und Intensität.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Techniken entwickelt und benutzt um bei identischer Anregung Photozyklen organischer Systeme in ihrer Gesamtheit zu verfolgen. Die spektrale Variabilität der benutzten Femtosekunden Laserquelle erlaubt es darüber hinaus, die Anregungswellenlänge an die jeweilige elektronische Absorption des molekularen Systems unter Kontrolle der vibronischen Exzessenergie anzupassen. Damit können jetzt komplexe Fragestellungen der Photochemie und –physik nahezu ohne technologische Einschränkung untersucht werden.

Die spektrale Flexibilität bei kürzesten Pulsdauern der Anregung wird mit Techniken nichtlinearer Optik erreicht: ein nicht-kollinear optisch parametrischer Verstärker (*Non-collinear optical parametric amplifier* NOPA) konvertiert die Pulse eines - verstärkten oder unverstärkten - Laser Oszillators abstimbar in den sichtbaren (Vis) bis Nahinfraroten Bereich [Cer03, Hom08, Hub01, Rie00, Schr08, Wil97]. Neuste Entwicklungen in der Arbeitsgruppe Riedle erlauben es bei hoher Stabilität mit NOPA-Pulsen großer spektraler Bandbreite nahe an deren Fourierlimit von sub-10 fs zu arbeiten [Bau06]. Durch

¹ 1 Nanosekunde entspricht ca. 0,3 m Weg in Luft

weitere nachgeschaltete nichtlineare optische Prozesse wie Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) [Bau04, Für00, Gal01] der NOPA-Pulse oder Summen-Frequenz-Mischung mit der Ti:Sa Quelle [Koz03] wird die Anregung bis zu 230 nm ermöglicht.

Mit dieser Anregungsquelle können jetzt verschiedene Abfragetechniken in modularen Einheiten kombiniert und so die verschiedenen Zeitbereiche der transienten Absorptionsmessungen abgedeckt werden (siehe Abbildung 3.1). Diese Neuentwicklungen werden im Folgenden in ihrem wissenschaftlichen Kontext vorgestellt.

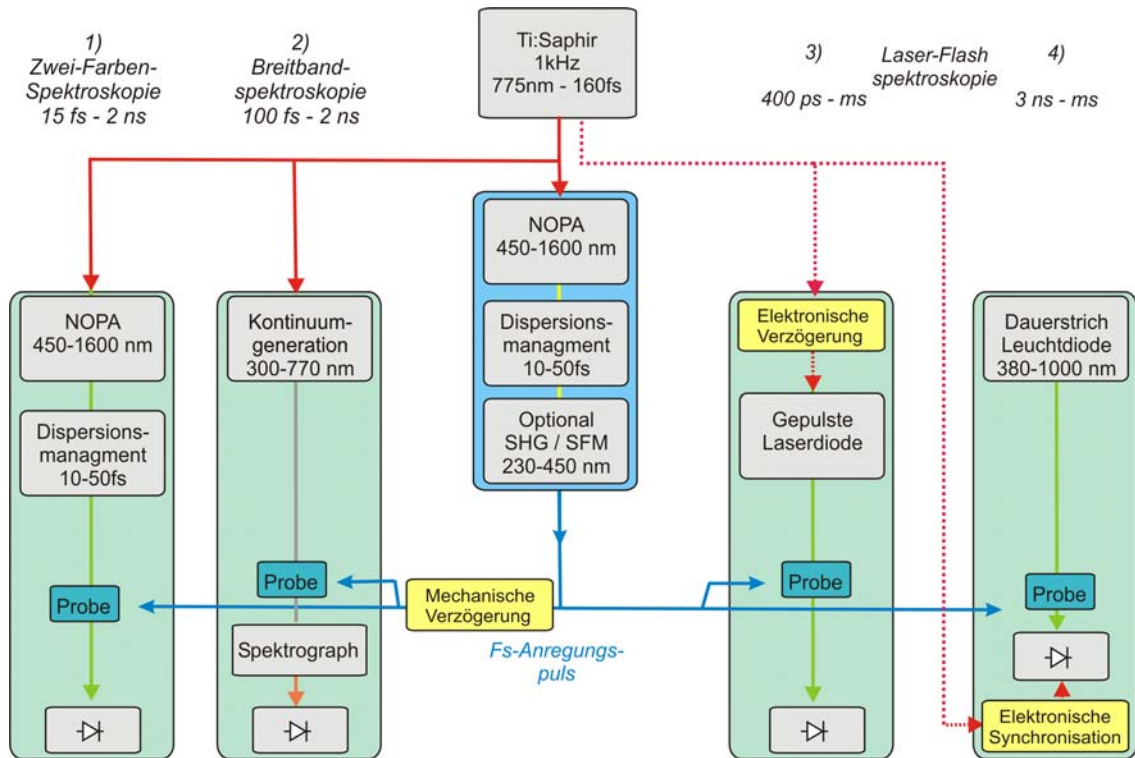


Abb. 3.1: Konzept zur Echtzeitbeobachtung von Photozyklen in ihrer Gesamtheit unter identischen Anregungsbedingungen. Mit der im Bereich von 230 bis 1600 nm abstimmbaren Femtosekunden Anregungsquelle können vier Abfragequellen kombiniert werden um den Zeitbereich von wenigen Femto- bis Millisekunden lückenlos zugänglich zu machen. Die primäre Photodynamik wird mit Pulsen abgefragt, die wie die Anregungspulse aus der Femtosekunden Laserquelle entstammen, die Verzögerungszeit wird über eine variable optische Wegstrecke eingestellt. Dabei wird die höchste Zeitauflösung mit Fourier transform limitierten Pulsen erreicht (1), Spektren im UV-Vis werden mit einem Puls aufgenommen, der den gesamten Spektralbereich abdeckt (2). Der Zeitbereich jenseits einer Nanosekunde wird mit Licht emittierenden Halbleiterdioden (3,4) erschlossen, die Synchronisation und Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage erfolgt elektronisch (gestrichelte Linien).

3.1 Transiente UV-Vis Spektroskopie mit Echtzeit Dispersions-Korrektur

Mit der Entwicklung der Femtosekunden Laserquellen zum Ende des 20. Jahrhunderts öffnete sich ein neues Fenster zur Beobachtung photoinduzierter physikalischer wie chemischer Prozesse auf molekularem Niveau. Bahnbrechend war die Etablierung des *colliding pulse mode locked dye laser*, des Moden-gekoppelten Ti:Sa-Laser und der *chirped pulse amplification* [Str86]. Die Entwicklungen zur NOPA-Technologie [Cer03, Rie00, Wil97], Pulskompression und -Analyse [Bau02, Iac99, Koz04, Tre97] in den letzten Jahren erlauben es heutzutage Primärdynamiken mit 10 fs Zeitauflösung experimentell zu verfolgen: In einem Zwei-Farben Experiment wird neben dem NOPA-Puls zur Anregung der Probe ein weiterer zur Abfrage der ausgelösten elektronischen Absorptionsänderung benutzt, um diese in der Zeitdomäne aufzuzeichnen (siehe Kapitel 6 und 7). Um mit best möglicher Zeitauflösung zu messen, müssen für Anregung wie Abfrage die durch die Dispersion entstehenden Laufzeitunterschiede innerhalb der spektral breiten Pulse (Dispersion der Gruppengeschwindigkeit / *group velocity dispersion GVD*) für den Ort der Probe kompensiert werden, so dass die Pulsdauer dort nahezu durch die Fouriertransformation des Pulsspektrums bestimmt wird. Dazu wird der optische Weg für die verschiedenen spektralen Anteile durch Kompressortechniken unter Messbedingung ausgeglichen. Diese Pulsoptimierung sowie die fehlerfreie Pulscharakterisierung erfordern eine Analysetechnik, die keine zusätzliche Dispersion einführt, also ausschließlich reflektive Optiken benutzt, und möglichst am Ort der Probe durchgeführt wird. Ein solches dispersionsfreies Konzept wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals entwickelt und als modulare Einheit realisiert (siehe Abb. 3.2). Der Autokorrelator ist portabel und erlaubt die Pulscharakterisierung „online“ mit einer update-Rate von 2 Hz ohne den Messplatz modifizieren zu müssen. Aufbau, Funktionsweise und Anwendungsbeispiele werden in folgender Publikation beschrieben (Anhang 1):

**Compact autocorrelator for the online measurement
of tunable 10-femtosecond pulses**

I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle
Review of Scientific Instruments 75, 2323 - 2327 (2004)

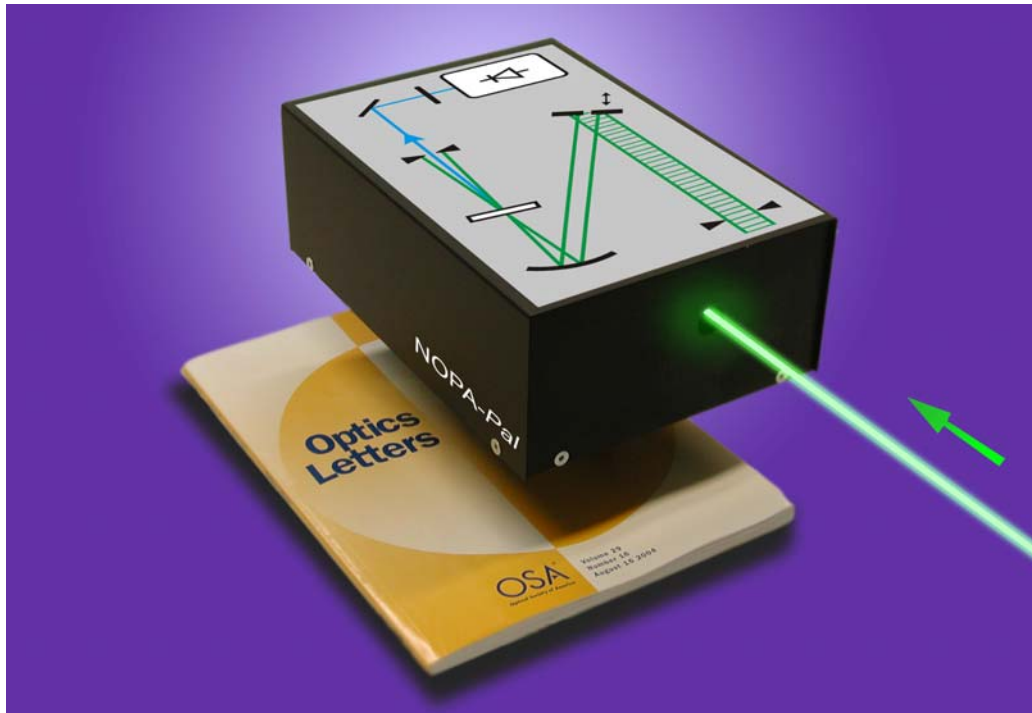


Abb. 3.2: Dispersionsfreier Autokorrelator zur Charakterisierung ultrakurzer Lichtpulse (10 - 150 fs) im Wellenlängenbereich 420 – 1600 nm. Dank der kompakten Realisierung kann die Pulslänge praktisch am Ort der molekularen Probe unter experimentellen Bedingungen bestimmt werden.²

Während mit der Zwei-Farben Spektroskopie prinzipiell Dynamiken mit einer Zeitauflösung um 20 fs verfolgt werden können, ist die Identifizierung der zugehörigen molekularen Prozesse mit dieser Methode allein schwierig. Die transienten Zustände sollten über ihre elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren charakterisierbar sein – ähnlich wie dies für equilibrierte molekulare Systeme mit Methoden der Dauerstrich-Spektroskopie im UV-Nir Bereich praktiziert wird. Um transiente Spektren direkt in einem Experiment³ zu erhalten wird seit einigen Jahren vermehrt eine spektral breitbandige Abfragequelle an stelle der NOPA-Pulse verwendet: Dieser Abfragepuls, auch als Weißlicht oder Kontinuum bezeichnet, kann in verschiedenen Materialien bei hohen Intensitäten über nichtlineare Prozesse ausgehend von der Femtosekunden Laserquelle

² Mit Dank an Cord Elsner für das Bereitstellen der Graphik.

³ Die Konstruktion dieser Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten aus einer Vielzahl von Zwei-Farben Experimenten erfordert außer des hohen Aufwandes größte Präzision, da die gemessenen Signalstärken über die Intensität der Anregung und dem Größenverhältnis der Gaußschen Anregungs- und Abfragestrahlen in der Probe normiert werden müssen.

erzeugt werden. Technologisch anspruchsvoll ist diese so genannte Breitband Anrege-Abfrage Spektroskopie, wenn mit einem spektral möglichst breiten Abfragefenster bei zugleich höchster zeitlicher Präzision gearbeitet werden soll. Der energetische Bereich von Interesse ist entsprechend der typischen Molekülabsorption von elektronischen Grund- wie angeregten Zuständen im UV-B bis NIR und überstreicht so über 20000 cm^{-1} . Diese spektrale Abdeckung kann bisher selbst mit den kürzesten Fouriertransform limitierten Pulsen nicht erreicht werden. Über das spektrale Detektionsfenster sollen die transienten Spektren eine zeitliche Schärfe von zumindest 100 fs besitzen, um transiente Spezies auch auf der Skala der Primärdynamik eindeutig identifizieren zu können. Sowohl die Generationsmechanismen sowie der Charakter des Kontinuums setzen intrinsische Grenzen bei der experimentellen Verwirklichung dieser beiden Anforderungen. So erfordert die Konversion eines fs-Pulses zu einem breiten Kontinuum hohe Intensitäten bis über 10^{12} Watt/cm^2 . In diesem Regime wird in den benutzten transparenten dielektrischen Materialien auch die Schwelle zum Laser induzierten Durchbruch und schließlich zu irreversiblen Schäden erreicht. Selbst auf ein Minimum reduzierter Einsatz von dispersiven Optiken führt über den breiten Abfragebereich vom UV bis NIR zu wellenlängenabhängigen Laufzeitunterschieden bis zur molekularen Probe, die zumindest im sub-ps Messbereich nicht zu vernachlässigen sind und korrigiert werden müssen: Bereits in einem Meter Luft wird der UV Anteil relativ zum NIR um etwa 200 fs verzögert. Für diese Probleme wurden in einigen fs-Labors durchaus Lösungen gefunden [Boi04, Bun96, Ern01, Dob03, Kov96, Kov99, Neu00, Pol07, Ray03], die allerdings oft komplex und kompromissbehaftet sind. Bei der Realisierung des Breitbandspektrometers im Rahmen dieser Arbeit wurde in besonderem Maß auf hohe Stabilität des Aufbaus sowie einfache Bedienbarkeit Wert gelegt, um einen standardisierten Messbetrieb bei hoher Flexibilität und zugleich minimierten Fehlerquellen zu gewährleisten.

Zerstörungsfreie Generation stabiler Superkontinua im UV / Vis

Im Jahre 1970 zum ersten Mal demonstriert [Alf70a, Alf70b] ist die Generation von Superkontinua heute Grundlage verschiedenster Anwendungen in der Hochleistungs-Laserphysik, der Spektroskopie höchster zeitlicher bzw. spektraler Auflösung sowie in der Metrologie. Um das vielfältige Anwendungspotential voll ausschöpfen zu können wird gerade in den letzten Jahren intensiv am Verständnis des komplexen Zusammenspiels verschiedener nicht-linearer optischer Prozesse bei der Erzeugung dieser spektral breiten Laserquelle gearbeitet. Die Arbeiten zur „laser-basierten Präzisionsspektroskopie einschließlich der optischen Frequenzkammtechnik“ - 2005 mit dem Nobelpreis der Physik bedacht – wurden erst durch die Erzeugung eines eine Oktave umspannenden Kontinuums bei einer Repetitionsrate von vielen MHz möglich. *Applied Physics B* wid-

met die Ausgabe 77, erschienen 2003, allein Untersuchungen zu den Generationsmechanismen von Superkontinua in schwachen und intensiven primären Lichtfeldern, den Charakteristika sowie aktuellen Anwendungsmöglichkeiten dieses optischen Instruments.

Wie bereits angesprochen steht die Generation eines Superkontinuums mit den dazu erforderlichen hohen Intensitäten in Konkurrenz mit dem sogenannten Laser induzierten Durchbruch in fester, flüssiger oder gasförmiger Materie (*laser induced / optical breakdown*). Dieser Laser induzierte Durchbruch manifestiert sich in räumlichen und zeitlichen Instabilitäten, die das Superkontinuum für die meisten Anwendungen unbrauchbar machen, und führt bei Verwendung eines Festkörpers schließlich zur irreversiblen Zerstörung des Dielektrikums. Die Zerstörung optischer Elemente und insbesondere ihrer Oberflächen ist ein generelles Problem moderner Hoch-Energie Laser sowie aller optischer Systeme, die auf nicht-linearen optischen Prozessen basieren [Len99]. In der Materialbearbeitung und im *Mikromachining* hingegen wird derselbe Effekt gezielt eingesetzt. Hierbei eignen sich vor allem fs-Laserpulse zur Erzeugung wohl definierter Strukturen bis hinab auf die Nanometer-Skala. Dem Verständnis der zu Grunde liegenden nicht-linearen Prozesse für diese Laser induzierte Materialmodifikation wie für die Kontinuumsgeneration wurde in den letzten Dekaden zunehmendes Interesse in experimentellen wie theoretischen Studien zu Teil [Alf70a, Alf70b, Alf72, Alf89, Ash06, Bra97, Bro98, Bro99, Gae00, Gat06, Jia06, Kau96, Len98, Len99, Man86, Mar75, Nag02, Nat06, Ngu03, Ree95, Scha01, She75, Stu95, Stu96]. Die Arbeiten zu den beiden, meist getrennt behandelten Themengebieten weisen jeweils auf ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Mechanismen hin, zeigen aber auch, dass beiden im Regime der fs-Laserpulse ein elementarer Prozesse gemein ist, die Multiphotonanregung (MPA) von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband des Dielektrikums.

Die experimentellen Befunde zur Kontinuumsgeneration bestärken ein Modell von Bloembergen [Blo73, Blo74], das der MPA zentrale Bedeutung für die zu erzielende spektrale Breite beimisst [Brod98, Brod99, Fan03, Nag02]: ab einer materialabhängigen Schwellenintensität des ursprünglichen Laserfeldes führt Selbstfokussierung (SF) zu einem sprunghaften Anstieg der Intensität und so zum Einsetzen der Selbstphasenmodulation (SPM). Die SF wird über MPA von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gestoppt. Der ultraschnelle Anstieg an freien Elektronen verursacht eine entsprechende negative Änderung des Brechungsindizes und somit eine weitere spektrale Verbreiterung zu kürzeren Wellenlängen über SPM (Anti-Stokes Verbreiterung). Entscheidend für die durch SF erzielte Maximalintensität, die für die SPM zur Verfügung steht und das Maß der spektralen Verbreiterung bestimmt, ist der Schwellenwert der Intensität, der erreicht werden muss um die SF per MPA zu stoppen. Dieser Wert hängt von der Bandlücke des Materials relative zur Anregungsenergie ab, da dieses Verhältnis

den Grad der Multiphotonenanregung, das heißt der Nichtlinearität, bestimmt. Prinzipiell sollten also Dielektrika mit hoher Bandlücke verwendet werden um über SF hohe Intensitäten im Material und somit möglichst breite Spektren zu generieren.

Die freien Elektronen im Leitungsband eines Dielektrikums spielen auch bei der Beschädigung dieser Materialien durch hoch intensive Laserpulse eine zentrale Rolle. Generell können die experimentellen Befunde in Einklang mit theoretischen Erklärungsansätzen in zwei Regime bezüglich der Pulslängen eingeteilt werden. Bei Pulslängen über einigen 10 ps sind folgende Mechanismen dominant: im Leitungsband bereits vorhandene freie Elektronen werden über inverse Bremsstrahlungsabsorption der Laserstrahlung beschleunigt, über Kollisionen werden weitere Elektronen ionisiert (*Avalanche Ionisation* AI) und das entstandene Elektronenplasma wird weiter im elektromagnetischen Feld des Lasers erhitzt. Der Transfer der Elektronenenergie zum Gitter des Festkörpers per thermischer Diffusion führt zum Schmelzen, Verdampfen und / oder Ablation. Im Femtosekunden Regime, wird die Zahl der freien Ladungsträger neben der AI über MPA signifikant erhöht [Jia06], der Energiefluss vom Laserfeld an die freien Elektronen ist deutlich schneller als von den Elektronen an das Gitter, so dass hauptsächlich Ablation zu einer Beschädigung des Substrats vorwiegend auf der mit ausreichender Intensität bestrahlten Fläche führt. Für beide Regime ist die Zerstörschwelle an der Oberfläche 3 - 5 mal niedriger als im Volumen. Erklärt wird diese Beobachtung mit ungebundenen Zustände auf der Oberfläche und damit einhergehender Anbindung von Fremdatomen, die zu einer höheren Anzahl bereits vorhandener freier Elektronen sowie einer verminderten Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband führen.

Ashcom et al. behandeln 2006 explizit diesen konkurrierenden Aspekt von Kontinuums- und Laser induzierter Materialmodifikation [Ash06]. Ihre empirische Studie zur Wechselwirkung von sub-100fs NIR-Pulsen mit Quarzglas zeigt, dass nur für numerische Aperturen⁴ bis zu 0,06 die kritische Energie für die Kontinuums- und Laser induzierte Materialmodifikation etwas unter der Zerstörschwelle im Material liegt, während sie darüber sprunghaft auf ein Vielfaches der Zerstörschwelle ansteigt. Diese Ergebnisse präzisieren die Arbeit von Nguyen *et al.* [Ngu03] und werden analog im Sinne der freien Elektronen-Theorie interpretiert: die bei hohen numerischen Aperturen erzielten Intensitäten reichen bereits ohne Selbstfokussierung zur effizienten nichtlinearen Anregung von Valenzelektronen in das Leitungsband und führen zu einem erheblichen Energieübertrag an das Material im Fokusbereich. Nach dem Fokus divergiert der Puls rasch ohne Einsetzen der Selbstfokus-

⁴ Numerische Apertur von optischen Elementen $NA = D/2f$ mit Blendenöffnung D und Brennweite f . Hier bezieht sich D auf den Durchmesser eines kollimierten Lichtstrahls am fokussierenden Element, so dass über NA der halbe Öffnungswinkel des Strahls am Fokus definiert wird.

sierung. Für geringe numerische Aperturen wird bei Energien unterhalb der Zerstörungsschwelle die Intensität während der Propagation des Pulses im Material durch Selbstfokussierung erhöht; dabei erzeugt die ansteigende Intensität ein Elektronenplasma geringer Dichte, das zu einer Änderung des Brechungsindizes führt und der Selbstfokussierung entgegenwirkt. So entsteht im Material auf wenigen 100 μm [Brod99] eine Wechselwirkungsstrecke hoher Intensität, ein sogenanntes Filament, auf der das Superkontinuum über Akkumulation der Selbstphasenmodulation generiert werden kann.

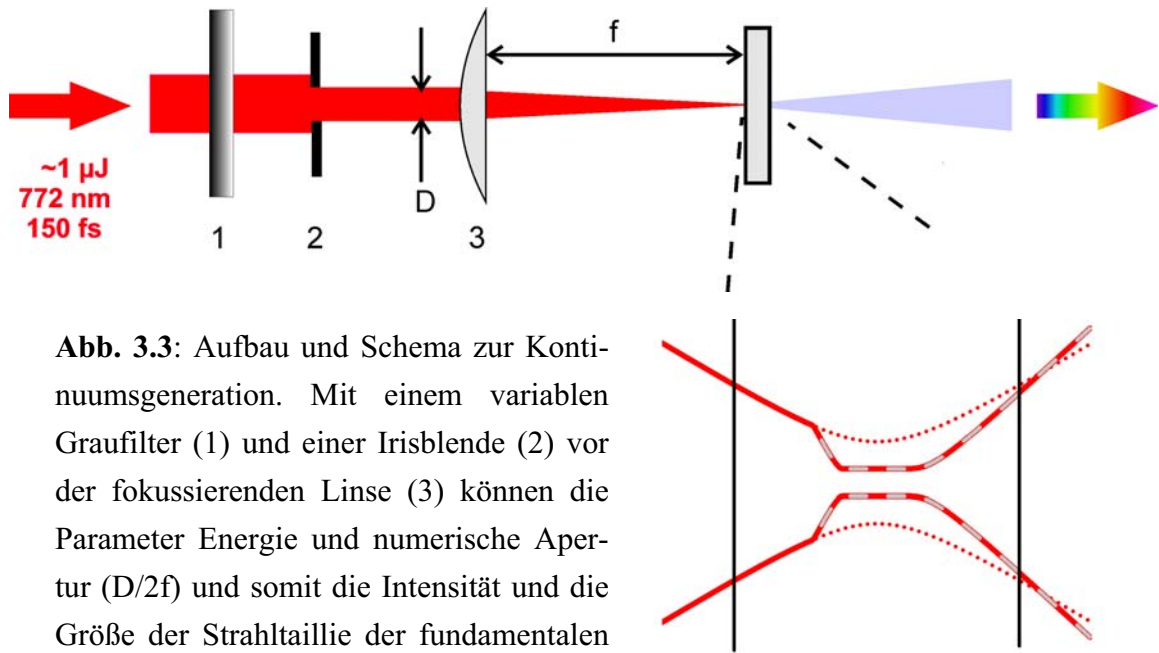


Abb. 3.3: Aufbau und Schema zur Kontinuums- und Superkontinuum-Generierung. Mit einem variablen Graufilter (1) und einer Irisblende (2) vor der fokussierenden Linse (3) können die Parameter Energie und numerische Apertur ($D/2f$) und somit die Intensität und die Größe der Strahltaillie der fundamentalen Laserpulse im Substrat eingestellt werden.

Bei Erreichen einer materialabhängigen Schwellenintensität setzt die Selbstfokussierung ein, die zu einem schlagartigen Anstieg der Intensität und zur effizienten Kontinuums- und Superkontinuum-Generierung über Selbstphasenmodulation führt. Die Multiphotonenabsorption von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband des Substrates steht in Konkurrenz mit der Selbstfokussierung. Sie bestimmt die erreichbare Maximalintensität und somit die spektrale Verbreiterung (siehe Text).

Für die dauerhaft zerstörungsfreie Erzeugung eines möglichst breiten und stabilen Superkontinuums gilt es also einen Arbeitspunkt bei für SF ausreichender Intensität unter der Zerstörungsschwelle des eingesetzten Materials zu finden. Die Wahl des dielektrischen Materials gibt dabei gemäß der obigen Darlegung bereits die zur MPA notwendige Schwellenintensität und somit die Größenordnung der möglichen Anti-Stokes Verschiebung vor. Die Wellenlänge der fundamentalen Laserpulse sollte entsprechend langwellig gewählt werden ohne dabei Resonanzen im gewählten Medium anzuregen; ihre Pulsdauer sollte möglichst im Bereich weniger 100 fs liegen, um die für die SF notwendigen

Intensität zu erreichen und dabei den Energiefluss zu minimieren, der für die AI bereits vorhandener freier Elektronen und somit für die Beschädigung des Substrats ausschlaggebend ist. Die Pulse der Ti:Sa Laserquelle mit einer Dauer von 150 - 170 fs genügen diesen Anforderungen bei gleichzeitig guter Moden-Qualität, Schuss-zu-Schuss und Langzeit-Stabilität. Die optische Anordnung muss so gewählt werden, dass die Schwellenintensität der MPA erst über Selbstfokussierung erreicht wird und sich ein Filament ausbilden kann ohne dabei die Oberfläche des Substrates zu zerstören.

Bei der Realisierung des Breitbandaufbaus wurde anfangs mit einem in Saphir erzeugtem Weißlicht gearbeitet. Das Saphir-Kontinuum hat sich in der Verwendung als Saat-Puls für (N)OPAs im sichtbaren bis NIR Bereich als dauerhaft stabil und einfach in der Handhabung erwiesen [Cer03, Ree95, Rie00, Wil97]. Bei der Erzeugung des Kontinuums mit Laserpulsen bei 772 nm dominiert in diesem Material die 3-Photonen-anregung, die entsprechenden Intensitäten sind im sub-Terrawattbereich [Brod98, Brod99] und führen zu einer Anti-Stokes Verschiebung von ca. 10000 cm^{-1} . Der Aufbau zur Erzeugung eines Kontinuums in Saphir, aber auch in anderen Materialien (siehe unten und Anhang AI) ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Alle diskutierten Kontinua sind durch die verbleibende, stark strukturierte Spektralverteilung im Bereich der Pumpwellenlänge und die Plateau-förmige, breite Verteilung bei kürzeren Wellenlängen gekennzeichnet. Dieser zweite Anteil enthält zwar nur wenige % der Pulsenergie, ist jedoch für die Vielzahl der Anwendungen ausreichend.

Beste spektrale Abdeckung zum Violetten wurde im zerstörungsfreien Betrieb in Übereinstimmung mit [Ash06, Ngu03] und den obigen Überlegungen bei weniger harter Fokussierung erzielt. So konnte bei Verwendung einer Linse mit einer Brennweite von 50 mm anstelle von 30 mm die Flanke im sichtbaren um 1500 cm^{-1} weiter bis zu 425 nm verschoben werden. Die Angabe der Wellenlänge bezieht sich dabei wie auch im Folgenden auf den für die transienten Absorptionsmessungen nutzbaren Bereich. Dieser ist durch die absolute detektierte Photonenzahl und dem daraus resultierenden Schrotrauschen beschränkt, aber auch durch die wellenlängenabhängigen Amplitudenunterschiede innerhalb des Kontinuums, die den dynamischen Bereich der Digitalisierung festlegen. Beide Faktoren sind zusammen mit dem elektronischen Schrotrauschen der Detektion ausschlaggebend für die Sensitivität der Messung. Der stark modulierte Bereich um die Fundamentale mit hohen Signalstärken konnte bei gleichzeitig best möglicher Abdeckung zum NIR hin mit einem Calflex X-Filter (LINOS Photonics GmbH / UNAXIS AG) geblockt werden. Ein typisches, im täglichen Messbetrieb reproduzierbares Saphirkontinuum, wie es auch bei Messungen zu Kapitel 4, 5 und 7 zum Einsatz kam, ist in Abbildung 3.4 a) dargestellt. Die bei einer spektralen Auflösung von ca. 8 nm mit dem Saphirkontinuum erzielte Sensitivität betrug typischerweise 10^{-3} OD .

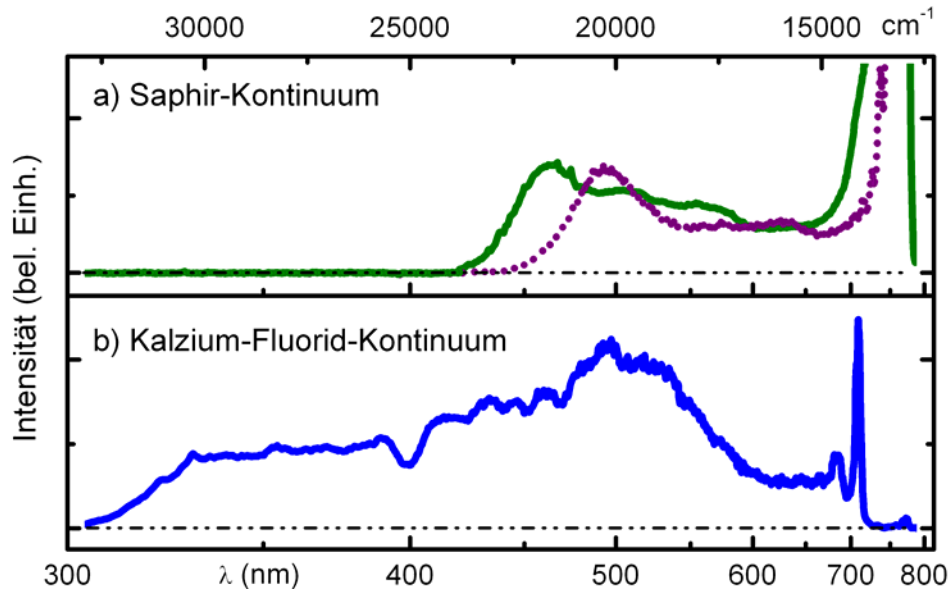


Abb. 3.4: Unter Messbedingung aufgenommene Abfragekontinua des Ultrabreitbandspektrometers erzeugt mit 150 fs Pulsen bei 772 nm. Die hohen Signalstärken in der spektralen Region um die Fundamentale werden jeweils mit einem optischen Filter angepasst. a) Kontinuum erzeugt in 2 mm Saphir (synthetisch, in C-plane geschnitten) mit einer Brennweite von 50 mm (grün). Bei größerer numerischer Apertur wie sie mit einer Linse der Brennweite 30 mm erzeugt wird, ist die zu erzielende spektrale Verbreiterung geringer (lila) (siehe Text). b) Superkontinuum erzeugt in 4 mm CaF_2 (VUV- Qualität, rotiert über zentrierte Achse) mit einer Brennweite von 100 mm. Bei geringer numerische Apertur von typischerweise 0,02 wird die zum Einsetzen der Selbstfokussierung notwendige Intensität von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{ Watt/cm}^2$ erreicht ohne Volumenschäden zu erzeugen. Durch Fokussierung in die Mitte des Substrats wird die Intensität auf der Oberfläche unter die Zerstörschwelle reduziert. Akkumulative Schäden werden durch Austausch der bestrahlten Substratfläche zwischen zwei Laserpulsen vermieden.

Um mit NIR-Pulsen bis in das UV reichende Superkontinua zu erzeugen, müssen Medien mit größerer Bandlücke als Saphir ($\sim 6 \text{ eV}$) wie Lithium-Fluorid oder Kalzium-Fluorid (CaF_2) verwendet werden. Edelgase wie Helium oder Argon absorbieren zu geringfügig kürzeren Wellenlängen als diese Kristalle, generell zeigen aber Gase nur schwache Anti-Stokes Verbreiterung mit geringer Abhängigkeit von der Gassorte [Cor86, Cor89, Fra93, Ilk93]. Für CaF_2 mit einer Bandlücke von 10,2 eV muss die Anregung von Elektronen in das Leitungsband über 6 Photonen der Wellenlänge 772 nm

erfolgen.⁵ Die Schwelle zur Selbstfokussierung in CaF_2 kann aus experimentellen Daten [Brod98, Brod99] zu $4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ bestimmt werden, die kritische Intensität für Oberflächenschäden von CaF_2 zu $2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ für 1 ps Pulse bei 1053 nm [Stu95]. Der letztere Wert muss auf Grund der Parameter der hier eingesetzten Laserquelle als Obergrenze für den Aufbau des Breitbandspektrometers gelten. Diese Werte machen die Problematik einer zerstörungsfreien, stabilen Superkontinuumsgeneration deutlich und stehen im Einklang mit experimentellen Erfahrungen: [Sat04] kommt sogar zu dem Schluss, dass bei Pulslängen über 150 fs in CaF_2 (Dicke 2mm) kein stabiles Kontinuum erzeugt werden kann.

Um dennoch ein dauerhaft stabiles, bis in das UV reichende Abfragespektrum zu erzeugen, wurde ein 4 mm dickes CaF_2 -Substrat gewählt. Diese Dicke des Substrates erlaubt es in seiner Mitte die zur Selbstfokussierung notwendige Schwellenintensität zu erzielen und zugleich die Intensität auf der Oberfläche auf einen Wert unterhalb der Zerstörschwelle zu minimieren. Dazu werden ca. 2 μJ der Ti:Sa-Quelle, die etwa 150 fs lange Pulse liefert, bei einem Durchmesser von ca. 4 mm mit einer Brennweite von 100 mm in die Mitte des Substrats fokussiert. Dort ergibt sich somit in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert zur Schwellenintensität der Selbstfokussierung eine Intensität von $3 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Auf den Oberflächen reduziert sich die Intensität auf Grund des größeren Strahldurchmessers um mehr als eine Größenordnung auf $2,3 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$.

Unter den beschriebenen Bedingungen können in CaF_2 Superkontinua bis zu 290 nm erzeugt werden ohne das Substrat per Einzelschuss zu beschädigen. Auf Grund der zur Kontinuumsgeneration in CaF_2 notwendigen hohen Intensität können allerdings akkumulative Effekte zu dauerhaften Schäden am Substrat führen [Hub01, Sat04]. Daher muss das Volumen (bzw. die Oberfläche), das mit dem Laserfeld wechselwirkt, zwischen zwei Laserschüssen ausgetauscht werden. Dabei dürfen die Parameter der Kontinuumsgeneration sowie der transienten Absorptionsmessung nicht signifikant beeinflusst werden. Dieses Problem wurde mit einer erstmals in der Arbeitsgruppe von Thorsten Fiebig eingesetzten Anordnung gelöst [Ray03]: das Substrat wird zentriert gelagert von einem handelsüblichen Präzisionsmotor rotiert. Die Einfachheit des Aufbaus reduziert die möglichen Quellen von Ungenauigkeiten und Instabilitäten gegenüber Wellen- bzw. Keilriemenantrieb von Kugellager geführten Systemen auf ein Minimum. Im Gegensatz zu einem Austausch per Translation muss bei Rotation das Substrat nicht mit höchster Prä-

⁵ Die entsprechende Schwellenintensität zur Kreation eines Elektronenplasmas mit einer Dichte, die notwendig ist, um die Selbstfokussierung zu stoppen und die für ausreichende Anti-Stokes Verbreiterung sorgt, wurde über experimentelle Daten zu $5,6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ abgeschätzt [Brod98, Brod99].

zision senkrecht zum generierenden Laserstrahl ausgerichtet werden. Die Genauigkeit der Positionierung des rotierenden Substrates relativ zur Strahltaillie sowie die Richtungsstabilität und Verzögerung des transmittierten Kontinuums werden allein durch die Planparallelität des Substrats sowie seiner rechtwinkligen Ausrichtung zur Motorachse festgelegt – zwei Anforderungen, die durch entsprechende Materialbearbeitung gelöst werden können.⁶ Die verbleibenden Signalschwankungen sind im bestehenden Aufbau nur knapp über der Nachweisgrenze und können bei Bedarf über eine Synchronisation der Messdauer pro Datenpunkt mit der Rotationsperiode unterdrückt werden.

Wird in dieser Konfiguration mit Intensitäten knapp über der Schwelle zur Selbstfokussierung gearbeitet, so ist das erzeugte Superkontinuum bei einer spektralen Abdeckung über 20000 cm^{-1} als einzelnes Filament auch im Dauerbetrieb stabil. Ein mit dem Breitbandspektrometer aufgenommenes Superkontinuum ist in Abbildung 3.4 b dargestellt. Die spektrale Region um die Fundamentale wird über einen speziell angefertigten dielektrischen Filter (HR800HT300-700 Laser Components GmbH) ausgeblendet.⁷

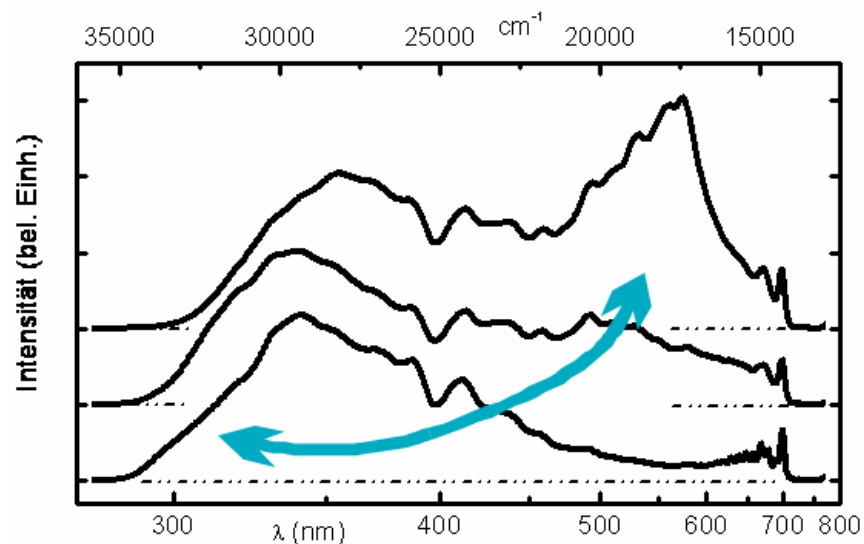


Abb. 3.5: In CaF_2 an verschiedenen stabilen Arbeitspunkten erzeugte Kontinua. Durch geringfügige Variation der Blendengröße und der Position der Strahltaillie im Substrat lässt sich bei nahezu konstanter Gesamtenergie die spektrale Intensitätsverteilung an die experimentellen Anforderungen anpassen.

⁶ Die Spezifikation der Planparallelität des Substrats besser als $10''$ führt zu einer oberen Grenze des Jitters von 7 fs bei 450 nm und einer oberen Grenze der Winkelabweichung von $14''$.

⁷ Bei Wahl eines anderen Filters wie „RG830“ kann der NIR-Bereich bis $\sim 1200\text{ nm}$ zugänglich gemacht werden.

Die experimentellen Erfahrungen zur zerstörungsfreien Generation eines Superkontinuums stützen das aktuelle Verständnis dieses Prozesses sowie der Laser induzierten Materialmodifikation. Der konkurrierende Aspekt zwischen Selbstfokussierung und der Erzeugung eines Elektronenplasmas durch Multiphotonenanregung wurde im Laufe der Arbeit immer wieder deutlich. So konnten in CaF_2 wie in Saphir die besten Ergebnisse hinsichtlich Anti-Stokes-Verbreiterung und Stabilität bei schwacher Fokussierung mit geringen numerischen Aperturen von 0,02 bzw. 0,03 erzielt werden. Die zentrale Bedeutung der Multiphotonenanregung konnte über die Abhängigkeit der Anti-Stokes Verbreiterung vom Verhältnis der Bandlücke zur Photonenergie für verschiedene Materialien bestätigt werden (siehe Anhang A I). Ein Erhöhen des Energieflusses weit über die Schwelle zur Selbstfokussierung (\sim Faktor 2 für CaF_2) führt nicht zu wesentlich intensiveren oder breiteren Spektren sondern zu Instabilitäten des Kontinuums (*Multifilament*) und möglicherweise irreversiblen Beschädigung des Substrats über optischen Durchbruch. Die Parameter numerische Apertur und Position der Strahltaile im Substrat haben hingegen starken Einfluss auf die spektrale Intensitätsverteilung. Bei entsprechender Justage (siehe Anhang AII) können in einem stabilen Arbeitsbereich verschiedene Weißlichtmodi eingestellt und an die jeweiligen experimentellen Anforderungen angepasst werden. Die Lichtmenge kann so bei Bedarf auf den Abfragebereich im Sichtbaren bzw. im UV optimiert werden (siehe Abb. 3.5). Der zugängliche Detektionsbereich zur Fundamentalen im NIR kann durch leichte Variation der Gesamtenergie und der Winkelstellung des dielektrischen Filters relativ zum Einfallswinkel des Superkontinuums beeinflusst werden. Bei den Untersuchungen zu Molekülen mit Grundzustandsabsorption im UV-B (Kapitel 6) wurden Kontinua mit starkem UV-Anteil verwendet, da die Absorption dieser molekularen Proben die Photonenzahl am Detektor um einen Faktor 2-3 vermindert.

Optische Aufbau und Detektion zur hochsensitiven Messung transienter Absorption

Die Parameter Messsensitivität sowie zeitliche und spektrale Auflösung eines fs-Absorptionsspektrometers werden entscheidend durch die optische Anordnung der Strahlengänge des Anregungs- und Abfragepulses ausgehend von der gemeinsamen Laserquelle (CPA 2001, Clark MXR Inc.) beeinflusst. Zu berücksichtigende Faktoren sind neben den Charakteristika des Anregungs- und Abfragepulses am Ort ihrer Generation vor allem die zeitliche Dispersion, die räumliche Dispersion und andere optische Aberrationen sowie die Energieverluste der Strahlen auf dem Weg zur molekularen Probe beziehungsweise zur Detektion. So wird die Messsensitivität bei ausreichend hoher Digitalisierung über die Schuß-zu-Schuß Stabilität der Anregungsintensität, über die Zahl der detektierten Photonen und dem damit einhergehenden Schrotrauschen bestimmt. Einige Aspekte zur Sensitivität und Auflösung transienter Absorptionsspektroskopie auf der fs-

Skala werden in einer aktuellen Arbeit zur Messung in Gasphase diskutiert [Schr08].

In der hier gewählten Anordnung (siehe Abb. 3.6) wird die Wellenlängensensitivität über einen Monochromator und insbesondere der Breite dessen Ausgangsspalt erreicht, der auch die Lichtmenge pro spektraler Messeinheit festlegt. Die Messsensitivität und spektrale Auflösung sind daher intrinsisch miteinander verbunden. Die Dauer der Abfragepulse wird wiederum über die zeitliche Dispersion bestimmt, die der jeweils detektierte spektrale Ausschnitt von der Kontinuums-generation bis zur molekularen Probe erfährt. Des Weiteren erfordert der Charakter des Superkontinuums mit der bekannten wellenlängenabhängigen Divergenz [Brod98, Kan03, Ree95] Berücksichtigung beim Design des Aufbaus sowie bei der Justage im Messalltag.

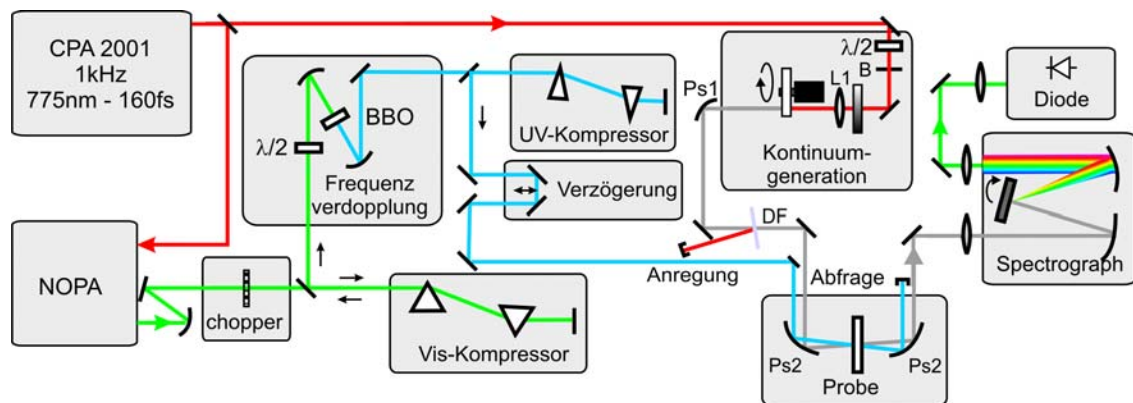


Abb. 3.6: Schema des fs-Breitbandspektrometers. Die einzelnen Module und optische Komponenten werden im Text erläutert. Die Module „Frequenzverdopplung“ und „UV-Kompressor“ sind optional für die Anregung zwischen 230 und 360 nm.

Um die Dispersion der Anregungs- und Abfragepulse zu minimieren und zusätzliche chromatische Fehler zu vermeiden, wird in beiden Strahlengängen zwischen der Erzeugung der spektral breiten Pulse und dem Probenort möglichst auf dispersive Optiken wie Linsen und Filter verzichtet. Die Erzeugung des Superkontinuums erfolgt in geringem Abstand zur Probe, so dass auch die durch Luft verursachte Dispersion gering gehalten wird. Die Anordnung um das CaF_2 -Substrat erlaubt es, die für die Generation eines stabilen, breitbandigen Kontinuums entscheidenden Parameter (siehe oben) variieren zu können ohne den weiteren Strahlengang zu beeinflussen. Dazu wird das CaF_2 -Substrat (und nicht die Linse „L1“) auf einem Linearverschieber gehalten, so dass die Position des Substrats relative zur Strahltille der Fundamentalen bei 775 nm bei konstanter Strahlgeometrie abgestimmt werden kann. Wird über die Blendenöffnung („B“) der Durchmesser der Strahltille (und somit die Bedingungen für die Selbstfokussierung) geändert, so kann

die Position des kollimierenden Spiegels („Ps1“, Off-Axis Parabolic Aluminium Protected, effektive Brennweite 76,2 mm, Janos Technology Inc.) an die geänderten Strahlparameter des Kontinuums angepasst werden. Der geringe resultierende Strahlversatz wird über 2 Spiegel ausgeglichen, die den Abfragestrahl über einen weiteren *off-Axis*-Parabol Spiegel („Ps2“, Off-Axis Parabolic Aluminium Protected, effektive Brennweite 101,6 mm, Janos Technology Inc.) in die molekulare Probe führen. Im gesamten Strahlengang des Abfragepulses werden mit Aluminium beschichtete Spiegel (Planspiegel: RAL UV, Linos GmbH) eingesetzt, die für den ultrabreiten Spektralbereich die besten Reflexionswerte aufweisen. Da diese Optik dennoch mit wellenlängenabhängigen Verlusten zwischen 10 und 20 % behaftet ist, wurde ihr Einsatz auf ein zur Justage notwendiges Minimum reduziert. Die *off-Axis* Parabol-Geometrie zum Kollimieren bzw. Fokussieren des Kontinuums wurde gewählt, um trotz Reflexion unter großem Winkel (hier 90°) und auch für den achsenfernen Anteil der relativ großen Strahldurchmesser eine Abbildung frei von Fehlern zu gewährleisten. Alternativ kann mit sphärischen Spiegeln gearbeitet werden, wobei der durch den schrägen Einfall entstehende Astigmatismus berücksichtigt werden muss (siehe auch [Meg06]). In der Arbeitsgruppe Ernsting wurde ein Aufbau realsiert, der den durch sphärische Spiegel eingeführten Astigmatismus zu einem hohen Anteil kompensiert [Ern01b].

Um auch bei Anregung im UV mit den verfügbaren Energien von einigen 100 nJ eine ausreichend hohe Konzentrationen angeregter Moleküle zu erzielen, wird der Anregungsstrahl auf einen Durchmesser von etwa 100 μm in der molekularen Probe fokussiert; der Abfragestrahl wird auf einen deutlich kleineren Durchmesser von ~ 50 μm fokussiert. Der Faktor 2 im Größenverhältnis von Anregungs- und Abfragestrahl ist notwendig, um trotz eines mit der Wellenlänge variierenden Durchmessers des Kontinuums in der Probe (zwischen 50 und 80 μm , siehe Anhang A III) einen über den gesamten Abfragebereich möglichst einheitlichen räumlichen Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragestrahl zu gewährleisten. Ursache für diese chromatische Aberration ist die erwähnte wellenlängenabhängige Divergenz des Kontinuums aus dem generierenden Filament heraus mit einem zum UV hin ansteigendem Öffnungswinkel (um Faktor 2 zwischen 700 und 400 nm) [Brod99, Kan03, Ree95]. In Verbindung mit einem in der Praxis nicht perfekt zu kollimierendem Strahlbündel [Sie86] (mit „Ps1“) führt dies zu einer Wellenlängenabhängigkeit der Position der Strahltaile beim Fokussieren mit „Ps2“. So liegen die Strahltaillen des kurzwelligen und langwelligen Anteils des Abfragespektrums um einige 100 μm entlang der optischen Achse auseinander. Durch geeignete Justage kann die Auswirkung dieses Phänomens – eine artifizielle Wellenlängenabhängigkeit der Amplitude der transienten Absorptionsänderung – auf ein vernachlässigbares Niveau minimiert werden (siehe auch Anhang A III). Das dafür notwendige Grö-

Benverhältnis von Anregungs- und Abfragestrahl in der molekularen Probe wird über den Durchmesser des Anregungsstrahls auf dem fokussierenden Spiegel Ps2 eingestellt, der in Abhängigkeit von der jeweiligen Anregungswellenlänge um einen Faktor 2-3 kleiner als der des Kontinuums sein muss.⁸

Anregungs- wie Abfragestrahl werden in einem Abstand von weniger als 10 mm parallel zur optischen Achse des Parabolspiegels auf diesen geführt. Diese nichtkollineare Anordnung erlaubt es den Anregungsstrahl räumlich zu blocken. Dadurch kann auch bei einer Anregungswellenlänge innerhalb des spektralen Abfragefensters auf den Einsatz von optischen Filtern gegen das störende Anregungslicht verzichtet und so die Einschränkung des Detektionsbereichs minimiert werden. Der aus der Nichtkollinearität resultierende Winkel zwischen den beiden Strahlen in der Probe wird möglichst klein gehalten, um einen die Zeitauflösung verschlechternden Effekt zu reduzieren: die Projektion des endlichen Durchmessers des Anregungsstrahls auf die Ausbreitungsrichtung des Abfragestrahls lässt den Anregungspuls „dicker“ und somit länger erscheinen. Bei einem maximalen Kreuzungswinkel von 5° und einem Strahldurchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ beträgt diese Verbreiterung im Experiment nicht mehr als $9\text{ }\mu\text{m}$ und bleibt so unter 30 fs. Die Verminderung der effektiven Gruppengeschwindigkeit des Anregungspulses, die sich über die Projektion seines k-Vektors auf den des Abfragepulses ergibt, kann auf Grund der Kosinusabhängigkeit des Effekts bei diesen kleinen Winkeln vernachlässigt werden.

Zur wellenlängenabhängigen Detektion wird das Superkontinuum nach Durchlaufen der Probe über einen Gitterspektrographen (MuLTImode4, $f=200\text{ mm}$, Gitter 600 Linien / mm, *Blaze* mit Maximum bei 400 nm, AMKO GmbH) dispergiert, ein spektraler Ausschnitt über den Ausgangsspalt selektiert und auf eine Silizium-Photodiode mit verstärkter UV-Sensitivität fokussiert (PDI-400-1-P-UV, Becker & Hickel GmbH). Transiente Spektren werden über motorisiertes Drehen des Gitters im Monochromator bei Mittelung von 200 – 400 Einzelmessungen pro spektralem Messpunkt aufgenommen. Die geringen Schuss zu Schuss-Schwankungen des im rotierten CaF_2 -Substrat erzeugten Superkontinuums erlauben es ohne Referenz zu messen. Mit einem Chopperrad wird jeder zweite Anregungspuls geblockt und so jeweils das Diodensignal nach Durchlaufen der nicht angeregten Probe (I_0) aufgenommen. Die photoinduzierte Absorptionsänderung ergibt sich aus dem Diodensignal der angeregten Probe I bei Mittelung über Einzelmessungen gemäß:

⁸ Die dabei erzielten – und gewünschten – Strahltaillen sind um einen Faktor 5 größer als die theoretisch berechneten beugungslimitierten Werte. Die schlechte Oberflächenqualität der *off-Axis* Parabol-Spiegel (siehe auch [Sat04]) wird für diese Aberration verantwortlich gemacht.

$$(F3.1) \quad \Delta OD = -\log\left(\frac{\sum I}{\sum I_0}\right)$$

Für die (optionale) Anregung im UV wurde folgende Anordnung gewählt um die NOPA-Pulse effizient in das UV zu konvertieren und gleichzeitig Pulsdauern von sub-50 fs zu erzielen: Mit einem ersten Kompressor wird die Dauer der NOPA-Pulse auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen optimiert, während ein zweiter, auf das UV ausgelegter Kompressor (Apex-Winkel 45°, Antireflexbeschichtung) [Koz03] die Dispersion des Frequenz verdoppelten Pulses bis zur Probe minimiert. Die Energie der UV-Pulse kann mit einer achromatischen $\lambda/2$ -Platte über Drehen der Polarisation der Vis-Pulse relativ zur optischen Achse des Verdopplerkristalls (β -Barium-Borat, typische effektive Dicke 100 – 150 μm) eingestellt werden. Mit einer weiteren $\lambda/2$ -Platte kann die Polarisation des Kontinuums relativ zum Anregungspuls auf den magischen Winkel von 54,7° eingestellt werden, um unabhängig von Reorientierungseffekten der gelösten Moleküle deren pure Photodynamik messen zu können [Fle76]. Dies wurde hier über Drehen der Polarisation des fundamentalen Laserpulses vor der Kontinuums- generation bewerkstelligt. Alternativ kann auch mit einer an die jeweilige Anregungswellenlänge angepassten $\lambda/2$ -Platte die Polarisation des Anregungspulses eingestellt werden. Die Qualität und Orientierung der linearen Polarisation von Anregungs- und Abfragepuls wurde am Probenort überprüft. Die direkt unter magischem Winkel aufgenommene Dynamik der Absorptionsänderung und die entsprechende aus den Messungen mit paralleler und senkrechter Orientierung der Polarisationen berechnete Dynamik⁹ sind im Rahmen der Messsensitivität identisch.

In dieser Konfiguration wird bei einer Breite des Ausgangsspalt es von (maximal) 1 mm und einer Mittelung von typischerweise 200 Einzelmessungen eine Messsensitivität besser als $0,5 \cdot 10^{-3}$ OD und eine spektrale Auflösung von 8 nm erzielt.¹⁰ Bei fester Position des Gitters kann durch Verfahren der Verzögerungseinheit die Kinetik bei der entsprechenden Wellenlänge direkt mit hoher Dichte der Messpunkte gemessen werden. Die Zeitaufösung in diesem Messmodus ist nicht allein durch die Dauer von Anregungs- und Abfragepuls bestimmt. Dabei entspricht die Länge des letzteren wie bereits erwähnt der Dispersion innerhalb des detektierten spektralen Ausschnitts und steigt so zu kürze-

⁹ Die unter paralleler beziehungsweise senkrechter Orientierung der Anregungs- und Abfragepolarisation aufgenommenen Absorptionsänderungen stehen mit der unter magischen Winkel aufgenommenen in Verbindung [Fle76]: $\Delta OD_{\text{magisch}} = (\Delta OD_{\parallel} + 2\Delta OD_{\perp})/3$

¹⁰ Bei einem im Verhältnis zum Austrittspalt kleinen Eintrittspalts (typischerweise unter 300 μm) wird die spektrale Auflösung durch die Dispersion am Austrittspalt bestimmt.

ren Wellenlängen von ca. 5 auf 20 fs an (siehe Abbildung 3.7b). Ein wesentlicher, zu berücksichtigender Faktor beruht auf den unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Anregungs- und Abfragepuls verschiedener Wellenlänge (*group velocity mismatch* / GVM), die zu einem aneinander Vorbeilaufen der beiden Pulse bei der Passage durch die molekulare Probe führen [Koz05]. Die Zeitauflösung wird durch diesen Effekt mit ansteigender Differenz zwischen Anregungs- und Abfragewellenlänge sowie mit der Schichtdicke der Probe in Abhängigkeit von der Dispersionskurve des Lösungsmittels verschlechtert. So werden in 100 μm dicker Lösung Werte um 100 fs erreicht, die noch stark von der Dauer des Anregungspulses beeinflusst werden, in 1 mm typischerweise zwischen 200 und 300 fs entsprechend der jeweiligen Anregungs- und Abfragewellenlänge und der Lösungsmitteldispersion. Die Dicke der Messlösung muss an die Löslichkeit oder die zur Verfügung stehende Stoffmenge eines zu untersuchenden Moleküls angepasst werden, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten.

Dispersionsfreie Aufnahme transienter Spektren

In den meisten fs-Breitbandspektrometern werden die transienten Spektren mit einer CCD-Kamera (beispielsweise [Boi04, Bun96, Ern01, Dob03, Kov96, Kov99, Neu00, Ray03]) oder einem Dioden-Array [Pol07, See97] in einem Schuss, das heißt bei einmaliger Anregung in ihrer Gesamtheit, mit anschließender Mittelung aufgenommen. In dieser Messkonfiguration gibt es zwei Ansätze die zeitliche Dispersion des spektralen Detektionsfensters zu kompensieren. Die Dispersion kann einerseits mit Kompressor-techniken für den Messplatz minimiert werden. Dieser Ansatz wurde kürzlich mit komprimierten Breitband NOPA-Pulsen im Sichtbaren realisiert [Pol07]. Der Einsatz Fourier-Transform limitierter Pulse stellt allerdings eine (bisher nicht gelöste) technologische Herausforderung an der Grenze des klassischen Bildes von Lichtpulsen dar, will man mit den gewünschten spektralen Breiten vom UV bis Nir arbeiten.¹¹ Üblicherweise wird daher mit Pulsen jenseits ihres Fourierlimits gearbeitet und die Dispersion nach der Messung numerisch korrigiert (falls sie überhaupt korrigiert wird). Dazu muss eine Vielzahl von transienten Spektren mit geringem zeitlichem Abstand aufgenommen werden, die dann nach einer aufwendigen Analyseprozedur zu den unverfälschten transienten Spektren führen [Ern01, Dob03, Kov96, Kov99, Neu00].

Das hier angewandte Messprinzip – Durchstimmen des Monochromators mit Mittelung über mehrere Einzelmessungen für eine feste Wellenlänge – bietet neben der Mög-

¹¹ Die Fourier-Transformation eines (gaußförmiges) Spektrums von 20000 cm^{-1} entspricht einer Dauer von 0,7 fs, einem Bruchteil eines optischen Zyklus im Sichtbaren.

lichkeit, Kinetiken bei fester Wellenlänge direkt zu messen, einen weiteren Vorteil gegenüber der Einzelschuss-Detektion des gesamten Spektrums. Hinsichtlich der Dispersion des Superkontinuums eröffnet sich die Möglichkeit, diese bereits während der Messung „online“ zu korrigieren. Diese Methode wird auch von Klimov *et al.* in einem auf ein Saphir-Kontinuum gestützten Breitbandaufbau angewandt [Kli98]: Die von einem Computer gesteuerte Verzögerungsstrecke, über die der Anregungspulse läuft, wird synchron mit der Drehung des Gitters an die wellenlängenabhängige Laufzeit des Kontinuums bis zur molekularen Probe angepasst.

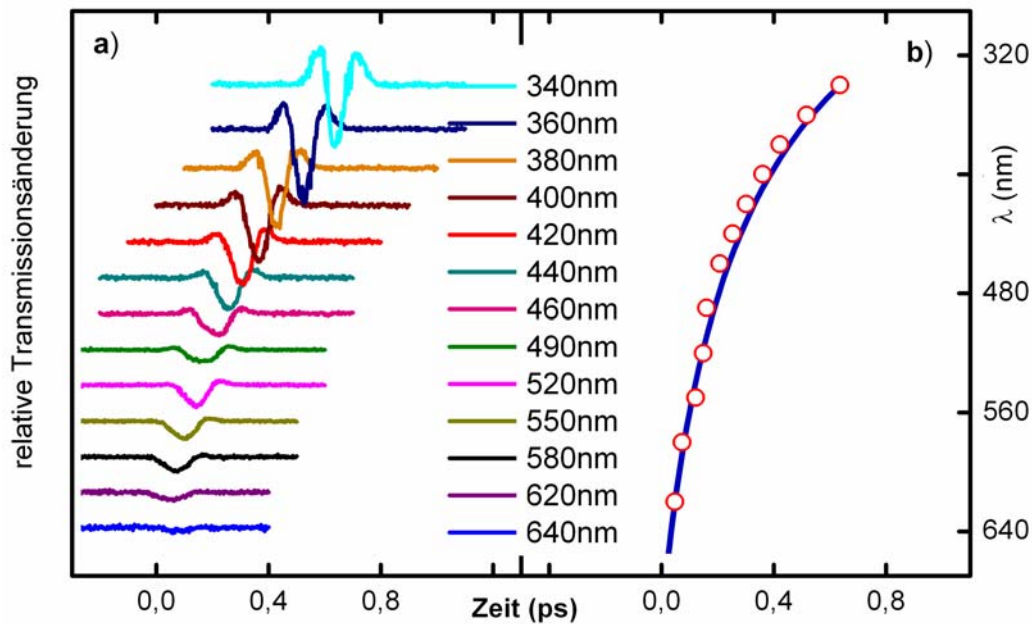


Abb. 3.7: Bestimmung der zeitlichen Dispersion des Kontinuums unter Messbedingung. a) Durch das kohärente Artefakt hervorgerufene Transmissionsänderung in der mit Lösungsmittel gefüllten Küvette. b) Daraus bestimmte wellenlängenabhängige Nullpunkte (rote Kreise) und berechnete Modelkurve (Linie) der Dispersion gemäß dem optischen Pfad des Kontinuums bis in die Probe (siehe auch [Böc05]).

Dazu wird vor der eigentlichen Messung der transienten Spektren die wellenlängenabhängige Gruppen-Verzögerung innerhalb des Kontinuums unter Messbedingungen bestimmt: für einige, über den Abfragebereich geeignet verteilte Wellenlängen wird die durch das kohärente Artefakt [Kov99, Lor02] in der Probenküvette hervorgerufene Transmissionsänderung aufgenommen. Beruhend auf den Phänomenen Kreuzphasenmodulation, stimulierter Raman-Emission sowie Zwei-Photonen Absorption gibt dieses Signal den zeitlichen Überlapp der beiden Pulse in einem Medium auf der hier relevanten

Zeitskala unverfälscht wieder. Entsprechende Zeitkurven sind für eine typische experimentelle Konfiguration in einer 120 μm dicken, mit Acetonitril gefüllten Durchflussküvette mit 200 μm dicken Quarzfenstern in Abbildung 3.7 dargestellt. Um den jeweiligen Zeitnullpunkt präzise zu bestimmen, wird die Kreuzkorrelationsfunktion und deren erste und zweite Ableitung, die das aus den drei Effekten resultierende Signal beschreiben [Kov99], an die einzelnen Zeitschnitte angepasst und so der physikalische Nullpunkt in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt. Die so gemessene wellenlängenabhängige Verschiebung des Nullpunktes wird interpoliert und zur Angleichung der Verzögerungsstrecke der Anregungspulse während der Aufnahme der transienten Spektren benutzt. Die experimentell bestimmte Dispersion ist hierbei in sehr guter Übereinstimmung mit der entsprechenden berechneten Korrelation, die den optischen Pfad zwischen Kontinuums-generation und der Mitte der Lösungsmittelküvette wieder gibt (siehe Abbildung 3.7b). Der Vergleich mit den theoretischen Werten zeigt, dass die zeitliche Dispersion innerhalb eines transienten Spektrums zumindest mit einer Genauigkeit von ± 50 fs korrigiert werden kann.

Das fs-Ultrabreitband-Spektrometer mit Online Dispersionskorrektur und optimierter spektraler Abdeckung sowie hoher Messsensitivität wurde erstmals zur Untersuchung photochromer Moleküle der Familie der Dihydroazulene, insbesondere zur Abfrage im Bereich ihrer Grundzustandsabsorption unter 400 nm eingesetzt (siehe Kapitel 6). Aktuell werden mit diesem Aufbau Fragestellungen zum molekularen Protontransfer [Schr08a], zur photochromen Familie der Spirooxazine [Meg06], und Fluoreszenzlöschung in Naphtalenbisimiden [Kro08] untersucht sowie die Untersuchungen zur Dissoziation und Rekombination von Diarylmethan-Derivaten (siehe Kapitel 5.2) weitergeführt. Die Eigenschaften des Spektrometers sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

	Standard	möglich	Parameter
Spektrales Abfragefenster	320 – 700 nm	290-750 nm	Weißlichtmodus / Stellung des dielektrischen Filters
Spektrale Auflösung	8 nm	4 nm	Austrittsspalt d. Monochromators
Sensitivität	0,5 mOD	0,1 mOD	Austrittsspalt d. Monochromators / Anzahl d. Einzelmessungen
Zeitauflösung	< 250 fs	50 – 100 fs	Dauer d. Anregungspulses / GVM von Anrege- /Abfragepuls
Messbereich	1 ns	3 ns	Optische Justage über die Verzögerungseinheit
Zeitauflösung spektraler Modus	+ / - 50 fs	+ / - 20 fs	Kalibrierung der zeitlichen Dispersion des Kontinuums

Tabelle 3.1: „Leistungsdaten“ des transienten UV-Vis Absorptionsspektrometers mit Echtzeit Dispersions Korrektur. Die Parameter spektrale Auflösung, Sensitivität und Zeitauflösung sind miteinander gekoppelt: der Austrittsspalt des Spektrometers bestimmt die detektierte Lichtmenge bzw. das Rauschen, letzteres wiederum über das Signal-zu-Rausch Verhältnis die Schichtdicke der Probe und somit die Zeitauflösung. Die angegebenen Standardwerte sind unabhängig von einander und für typische organische Proben ohne großen Justageaufwand zu erreichen.

3.2 Laser-Flash-Photolyse mit Licht emittierenden Dioden

Für Messungen transienter Absorption auf der Nano- bis Millisekunden Skala können Methoden angewandt werden, deren Zeitauflösung durch die Elektronik der Detektion beziehungsweise Synchronisation zwischen Anregungs- und Abfragequelle auf einige 100 ps bis ns beschränkt ist. Mit der Flash-Photolyse Spektroskopie wurden in den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts die ersten Messungen durchgeführt, die durch die Verwendung von Blitzlampen zur Anregung noch auf Kinetiken auf der μ s-Skala beschränkt waren [Nor54, Nor56]. Heutzutage ist der Anregungsblitz typischerweise ein Excimer-Laser oder die zweite bzw. dritte Harmonische eines Nd:YAG Lasers [Bun99, Dav87, Mor02, Wak00]. Meist wird eine Xenon-Bogen-Lampe mit einer elektrischen Leistung von einigen 100 W benutzt, um die photoinduzierte Kinetik im UV bis NIR abzufragen; für Messungen auf der ns- μ s Zeitskala wird die Lampe dabei meist gepulst mit erhöhter Spitzenleistung betrieben, um auf den entsprechenden Detektionsfenstern eine ausreichende Photonenzahl und Messsensitivität zu erreichen. Mit integriertem Kühlsystem, speziellem Hochdruckgehäuse (und Hochleistungs-Pulsgenerator) sind die Xenon Lichtquellen relativ komplex und kostenintensiv. Im klassischen Laser Flash Photolyse Aufbau wird die Wellenlängenselektivität durch den Einsatz eines Gitterspektrometers erreicht. Dieses ist zum Großteil auch für die hohen Verluste an Abfragephotonen verantwortlich, einerseits durch räumliches Filtern des großflächigen Strahls am Eintrittsspalt andererseits durch die verlustbehafteten Optiken im Inneren. Wird das Spektrometer als Monochromator betrieben, so kann mit einem Photomultiplier und einem nachgeschalteten Oszilloskop bei fester Abfragewellenlänge die photoinduzierte Kinetik bei einmaliger Anregung in ihrer Gesamtheit abgefragt werden. Im Modus als Polychromator kann mit einer gateden ICCD (*intensified charged coupled device*) ein gesamtes transientes Spektrum zu einer festen Verzögerungszeit aufgenommen werden. Die gesamte spektrale und kinetische Information kann bei einmaliger Anregung entweder mit einer Streakkamera bei reduzierter Messsensitivität oder mit einer herkömmlichen CCD (*charged couple device*) bei stark reduzierter Zeitauflösung¹² gewonnen werden. Die Belastung der molekularen Probe sowohl durch den Anregungspuls (einige mJ) als auch durch das Abfragelicht (bis zu 1J) ist bereits bei einmaliger Anregung hoch. Eine durch das spektral breite Abfragelicht induzierte Photochemie kann unter diesen energetischen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden.

¹² Die Zeitauflösung im entsprechenden „kinetischen“ Messmodus (siehe unter anderem Andor Inc. oder Princeton Inc.) ist durch das vertikale Verschieben einer Pixelzeile bestimmt und liegt somit im μ s-Bereich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Methoden transientser Absorptionsspektroskopie auf der Nano- bis Millisekunden Zeitskala entwickelt, die als Abfragequelle kommerziell erhältliche Halbleiterelemente benutzen: gepulste Laserdioden oder kontinuierlich arbeitende Licht emittierende Dioden hoher Leistung („*high power LEDs*“). Diese kompakten Dioden ersetzen den Abfragepuls in einem konventionellen fs Anregungs- Abfrageaufbau mit Kilohertz Repetitionsrate. Sie zeichnen sich dabei durch ihre Stabilität sowie wohl definierte und regelbare Leistung aus. Ihre geringe spektrale Bandbreite erlaubt es ohne Verlust behaftete, dispersive Elemente zu arbeiten. In Kombination mit der abstimmbaren kHz fs Laserquelle wird so ein auf die spektralen Eigenschaften der Probe optimierter Messbetrieb bei hoher Sensitivität und zugleich minimierter Belastung der Probe erreicht.

Eine detaillierte Beschreibung der Aufbauten, der Datenaufnahme und –auswertung sowie typische Messbeispiele finden sich in der Publikation (Anhang 2)

Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups

U. Schmidhammer, S. Roth, A. A. Tishkov, H. Mayr, E. Riedle

Review of Scientific Instruments 76, 093111.1 - 093111.7 (2005)

In den beiden hier folgenden Abschnitten wird jeweils ein kurzer Überblick über die Wirkungsweise gegeben mit besonderem Augenmerk auf die praktische Umsetzung im Experiment. Für die Variante mit LEDs als Abfragequelle werden Weiterentwicklungen des in der Publikation beschriebenen Aufbaus und die resultierenden Verbesserungen für den Messbetrieb dargelegt.

Gepulste Laserdiode als Pikosekunden-Abfragequelle

In den letzten Jahren wurde von einigen Firmen die Entwicklung von gepulsten Laserdioden vor allem in Hinblick auf Anwendungen als Anregungsquelle in der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie vorangetrieben (unter anderem PicoQuant GmbH, Becker & Hickl GmbH, Laser 2000 GmbH), so dass diese jetzt als wartungsfreie, langlebige *turn-key* Einheiten im UV-NIR Bereich Pulse mit einigen 10 pJ zur Verfügung stellen. Mit Pulsdauern im Bereich um 100 ps schließen sie auf kostengünstige und effiziente Weise die Lücke zwischen den klassischen ns-Lasern (Excimer-, Nd:YAG-Nd:YLF-, Gaslaser) und den fs-Laserquellen.

Die kompakten Abmessungen sowie die guten Strahleigenschaften dieser Laserdioden (hier LDH-P-650 und LDH-P-685, jeweils ungekühlt; PicoQuant GmbH) erlauben es vom fs-Aufbau ausgehend längere Zeitskalen zugänglich zu machen, ohne zusätzliche Optiken einbringen zu müssen: Der Kopf einer Laserdiode wird einfach im optischen Pfad des fs-Abfragepulses platziert (siehe Abb. 3.8). So kann der elliptische Strahl (typisch $1,5 * 3,5$ mm, entsprechend des Seitenverhältnisses der aktiven Fläche der Diode), der dank einer im Laserkopf integrierten Linse diesen bereits gut kollimiert¹³ verlässt, über die identischen Optiken wie im fs-Breitbandexperiment zum Probenort geführt werden. Dank der hohen Schuss-zu-Schuss Stabilität der Laserdiode von $< 1 \%$ im quadratischen Mittelwert kann wie im fs- Aufbau auf einen Referenz-Strahl verzichtet werden. Die Detektoreinheit für den Abfragepuls mit typischerweise 2 - 8 nm spektraler Bandbreite kann direkt – ohne dispersive Einheit - nach dem Probenort platziert werden. Wenn notwendig kann das Streulicht des Anregungspulses sowie eine mögliche photoinduzierte Lumineszenz der Probe durch räumliche und spektrale Filter unterdrückt werden.

Der gepulste Charakter der Laserdioden-Abfragequelle legt ein Messprinzip ähnlich dem der fs-Messungen nahe. Im Gegensatz zum herkömmlichen Anregungs- Abfrage Experiment muss die Laserdiode als Abfragepuls mit dem fs-Anregungspuls jedoch elektronisch synchronisiert und relativ zu ihm verzögert werden. Die Synchronisation mit der kHz-Quelle des Anregungspulses erfolgt über einen Delaygenerator (DG535; Stanford Research Systems, Inc.), der den Pulsgenerator der Laserdiode (PDL 800-B; PicoQuant GmbH) ansteuert. Dieser Triggerpuls des Delaygenerators wird über eine GPIB-Karte vom zentralen Messcomputer kontrolliert, so dass die Verzögerungszeit zwischen

¹³ typische Divergenz für Dioden von PicoQuant: $\theta_{\text{parallel}} = 0,32$ mrad (kurze Achse des Ellipsoids), $\theta_{\text{senkrecht}} = 0,11$ mrad

Anregungs- und Abfragepuls variabel eingestellt werden kann. Die Datenaufnahme und -auswertung erfolgt analog zum typischen fs Anregungs-Abfrage Experiment (für Details siehe Anhang 2). Hier sei darauf hingewiesen, dass die Pulsenergien von einigen 10 pJ der im UV-Vis erhältlichen Laserdioden über diesen Einsatzbereich mit der im fs-Aufbau verwendeten Photodiode (PDI-400-1-P-UV, Becker & Hickel GmbH) bei einer Sensitivität von wenigen fJ detektiert werden können. Das Photosignal dieser Diode wird an ihrem Maximum zeitlich integriert und über mehrere 100 μs stabilisiert (SR250 *gated integrator*; Stanford Research Systems, Inc.), bevor es von einem Analog-Digital-Wandler einige 100 μs nach dem Nullpunkt noch vor dem nächsten Anregungspuls eingelesen wird. Das Integrationsfenster wird dabei mit einer Dauer von einigen 10 ns an das Plateau des Photodiodensignals angepasst, so dass ein möglicher Jitter ohne relevante Auswirkung bleibt, und synchron mit dem Laserdiodensignal über den Delaygenerator verzögert.

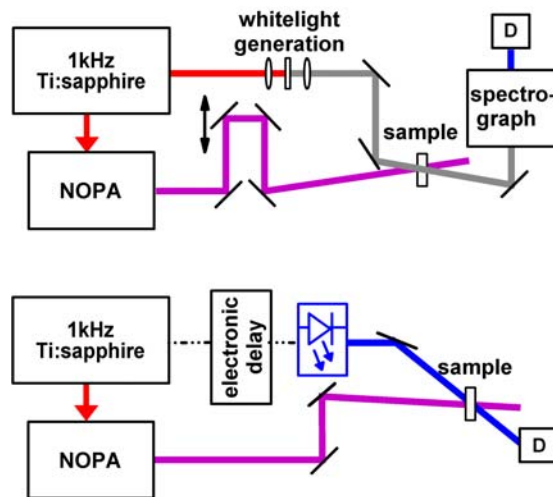


Abb. 3.8: Transiente Absorptionsspektroskopie mit einer gepulsten Laserdiode als Abfragequelle. Der Subnanosekunden Diodenpuls ersetzt den Abfragepuls im Femtosekunden Aufbau (oben) und wird elektronisch gegenüber der kHz Anregungsquelle verzögert. Auf eine dispersive Einheit vor der Detektion kann verzichtet werden, da die Laserdioden geringe spektrale Bandbreiten besitzen.

Die Zeitauflösung des Laserdiodenaufbaus wurde experimentell zu 400 ps bestimmt und ist durch die elektronische Synchronisation zwischen den beiden Laserquellen bestimmt. Eine ausreichende Stabilität des Anregungspulses vorausgesetzt kann selbst bei für Anreg- Abfrage Experimente geringer Mittelung von wenigen 100 Einzelmessungen pro Messpunkt eine Messsensitivität im sub-mOD-Bereich erreicht werden. Die Abfragewellenlänge des Systems kann durch einen Wechsel des Laserdiodenkopfes schnell

geändert werden. Aktuell sind gepulste Laserdioden mit sub-ns Pulsdauer bei einzelnen Wellenlängen zwischen 375 - 470 nm und 635 – 1550 nm erhältlich.

Dank der sub-ns Zeitauflösung ist das fs-Anregung / ps-Abfrage Experiment für den Einsatzbereich prädestiniert, der sich direkt dem fs-Experiment anschließt beziehungsweise mit diesem noch überlappt. Auf dieser Zeitskala von wenigen ns finden strahlende Relaxationsprozesse von Singlett-Zuständen sowie thermisch aktivierte Konfigurationsänderungen mit geringer Energiebarriere statt. So konnte mit dem Laserdioden Aufbau die Deaktivierung des ersten angeregten Singlett-Zustandes von 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole verfolgt werden (siehe Kapitel 7)

Die spektrale Auswahl an Laserdioden ist im Vergleich zu Licht emittierenden Dioden noch etwas beschränkt und ihr Preis relativ hoch. Deswegen und auch wegen der minimierten Messdauer und Probenbelastung ist das LED-Laser-Flash-System (siehe nächster Absatz) die geeignete Lösung für den Bereich von einigen ns bis zu ms.

Leuchtdioden als kontinuierliche Abfragequelle

Dank ihres stark expandierenden kommerziellen Einsatzes werden *High-Power LEDs* von verschiedenen Herstellern (marktführend sind Philips Lumileds Lighting Company und Osram GmbH mit der Produktreihe „*Luxeon*“ beziehungsweise „*Dragon*“) mittlerweile über den gesamten sichtbaren Bereich und bei bestimmten Wellenlängen im angrenzenden UV bzw. NIR Bereich (siehe Abbildung 3.9) zu geringen Kosten angeboten (3 - 30 €). Das in den letzten Jahren entscheidend verbesserte Management der Wärmeabführung erlaubt es diese LEDs mit einer elektrischen Leistung im Watt-Bereich stabil zu betreiben. Die Halbleiterelemente stellen so bei kleinster Bauart und einer typischen Konversion der zugeführten Energie von über 10 % etwa 10^{17} Photonen pro Sekunde auf einem wohl definierten spektralen Bereich von etwa 20 nm Bandbreite zur Verfügung.

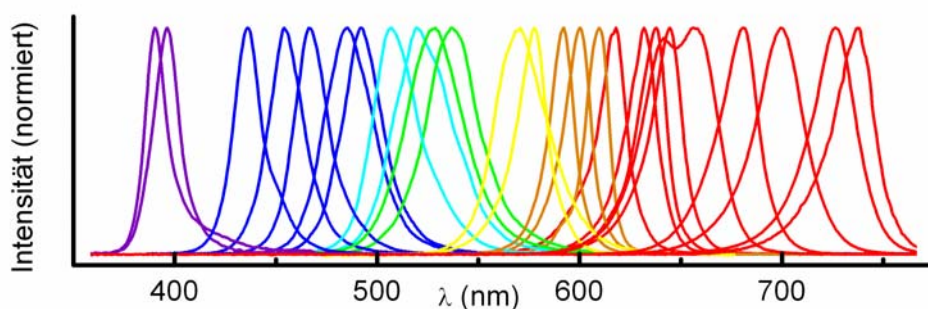


Abb. 3.9: Intensitätsverteilung von Hochleistungs-LEDs im Sichtbaren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine ausgewählte Anzahl der erhältlichen LEDs dargestellt.

Mit diesen kontinuierlich emittierenden Lichtquellen kann die photoinduzierte Transmissionsänderung bei Einzelschussanregung in ihrer Gesamtheit über ein Oszilloskop ausreichender Taktfrequenz aufgenommen werden – im Stil der „*single shot*“ Messung der klassischen Laser-Flash-Photolyse.

Allerdings stellt die Verwendung einer fs-Anregungsquelle im Vergleich zu einem klassischen Laser-Flash-Aufbau spezielle Anforderungen an die Durchmesser von Anregungs- und Abfragestrahl in der molekularen Probe: Um mit den verfügbaren Energien im μJ Bereich die notwendige Konzentration der zu untersuchenden transienten Spezies zu erreichen, muss der Anregungsstrahl auf einen Durchmesser der Größenordnung 100 μm fokussiert werden. Eine optimierte Aufnahme der Änderung der optischen Dichte wird wiederum nur erreicht, wenn der Abfragestrahl ausschließlich das (gesamte) ange-

regte Volumen der molekularen Probe passiert. Die notwendige Anpassung an den Anregungsstrahl ist im Falle der Hochleistungs-LEDs als Abfrage­licht über konventionelle optische Komponenten nicht allein zu bewerkstelligen, da deren quadratische aktive Fläche typischerweise $1 \times 1 \text{ mm}^2$ beträgt. In einem ersten Aufbau wurde die Verkleinerung des abfragenden Strahldurchmessers über die Einkopplung der LED in eine sich verjüngende Glasfaser (*tapered fiber*) und anschließende Abbildung des Faserausgangs über eine GRIN-Linse (*GR*radient *IN*dex) erreicht. Die entsprechende optische Anordnung inklusive der Strahlführung des Anregungspulses, sowie der Datenaufnahme und –auswertung werden in der oben genannten Publikation (Anhang 2) detailliert erörtert. Mit diesem Aufbau wurden ein Großteil der Messungen zur bimolekularen, organischen Reaktivität durchgeführt (siehe Kapitel 5.1), insbesondere auch die Messreihe am Nitrit-Anion (Anhang 5), sowie die thermische Rückreaktion der photochromen Verbindung 5,11a-Dihydro-6H-naphtho[2,1-a]azulene-12,12-dicarbonitrile (DHN-DHA) (siehe Kapitel 6.2).

Dieser Prototyp wurde hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, Stabilität sowie Benutzerfreundlichkeit überarbeitet (siehe Abbildung 3.10). Entscheidende Verbesserung konnte über den Einsatz von 7-fach Linsensystemen großer Apertur (Kameraobjektiv Nikon AF 50 mm mit $f/D = 1.8$, Canon Inc.) in Kombination mit einer Lochblende erzielt werden: Mit der direkt vor der LED-Kuppel platzierten Blende wird ein Kegel aus dem stark divergenten LED-Licht selektiert, der von einem ersten Kameraobjektive verlustfrei kollimiert wird. In dieser Anordnung bildet die Lochblende in der Funktion einer *camera obscura* [Por89] die aktive Fläche der LED ab.¹⁴ Ein zweites Objektiv gleichen Typs fokussiert den Strahl in die molekulare Probe. Dank der auf den sichtbaren Spektralbereich optimierten Abbildungseigenschaften der Kameraobjektive kann der Durchmesser der Lochblende mit $150 \text{ }\mu\text{m}$ relativ groß gewählt und dennoch eine Strahl­taille von etwa $160 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser erreicht werden. Die Verluste an Photonen auf dem Weg von der LED bis zur Probe und Detektion konnten so im Vergleich mit der ursprünglichen Anordnung um mehr als eine Größenordnung verringert werden.

¹⁴ Die Krümmung der LED-Kuppel kann über den Durchmesser der Lochblende vernachlässigt werden. Die Höhe der Kuppel bestimmt die Gegenstandsweite; für eine typische LED mit einer aktiven Fläche von 1 mm^2 und einer Kuppel mit $\sim 2 \text{ mm}$ Höhe ergibt sich eine Bildgröße von 25 mm auf der Apertur des 1. Kameraobjektivs.

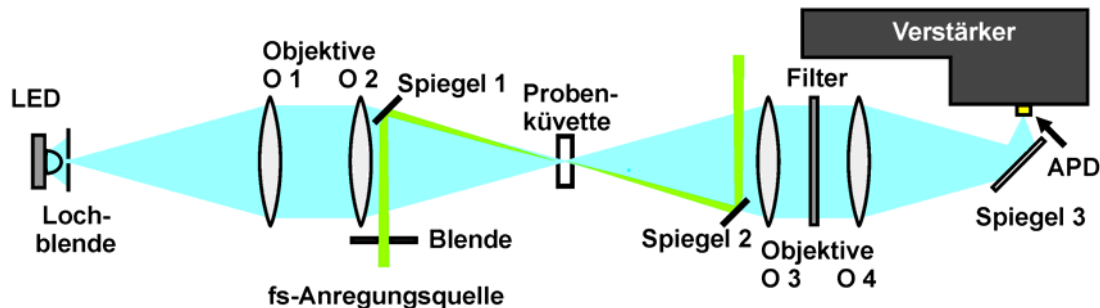


Abb. 3.10: Schema zur optimierten Anordnung der Laser-Flash-Photolyse mit Licht emittierenden Dioden als kontinuierlicher Abfragequelle. Die Funktion der einzelnen Komponenten und ihr Zusammenspiel werden im Text erläutert.

In Abhängigkeit vom Typ der LED stehen somit einige $10 \mu\text{J}$ Abfragelicht am Probenort beziehungsweise am Detektor zur Verfügung. Die entsprechende Photonenzahl bestimmt das Schrotrauschen auf der jeweiligen zeitlichen Detektionseinheit: Die insgesamt etwa $3 \cdot 10^{13}$ Photonen, die sich bei einem Wert von $10 \mu\text{J}$ für LEDs des unteren optischen Leistungsniveaus im Sichtbaren ergeben, führen zu einem Verhältnis des Signals zum Schrotrauschen von über 500 für eine Zeitbasis von 10 ns beziehungsweise 5000 für $1 \mu\text{s}$. Für die jeweils vorhandene Lichtmenge kann sowohl für Halbleiter wie auch für Elektronenröhren basierten Photosensoren der Dunkelstrom und das daraus resultierende Rauschen bei der Wahl des Detektortyps vernachlässigt werden. Ein elektronisches Verstärken des Signals beim Auslesen kann hingegen die Messsensitivität entscheidend verschlechtern. So muss beim Transformieren des primären Photostroms in ein Spannungssignal ein Niveau von zumindest einigen 10 mV erreicht werden, das im weiteren von einem Analog Digital Wandler eingelesen werden kann. Wie in den meisten spektroskopischen Anwendungen ist auch die im Laser-Flash-Aufbau zu detektierende Lichtmenge nicht ausreichend, um dieses Niveau ohne Verstärkung zu erreichen. Das durch den elektronischen Verstärkungsprozess induzierte Rauschen wächst dabei mit Frequenzbandbreite und Verstärkungsfaktor an [Hor80]. Letzterer beschränkt außerdem die Zeitauflösung.

Der von den im UV-NIR existierenden Hochleistungs LEDs am Probenort bereitgestellte kontinuierliche Lichtstrom ist - abhängig vom Emissionsbereich, also dem Typ des p/n Übergangs der Diode und der räumlichen Abstrahlcharakteristik - teils in der gleichen Größenordnung wie der (Spitzen-) Strom im Breitbandspektrometer ($\sim 10 \mu\text{A}$), teils um weniger als zwei Größenordnungen geringer. Um mit dem Laser-Flash-Aufbau eine ähnlich hohe Messsensitivität im mOD-Bereich zu erreichen, darf nicht mit einem signifikant höheren elektronischen Verstärkungsfaktor gearbeitet werden. Für die Anpassung

des Signalniveaus der unterschiedlichen LEDs muss also der primär detektierte Photostrom intern im Detektor vorverstärkt werden. Als Detektor kommt somit eine Photomultiplerröhre (Photomultiplier tube, PMT) oder eine *Avalanche-Si-Photodiode* (APD) in Frage. Letztere ist die ideale Lösung für die Aufgabenstellung des Laser-Flash-Photolyse Aufbaus mit dem spektral breiten Einsatzbereich und dem gewünschten variablen Verstärkungsfaktor von maximal 100. In Kombination mit einem nachgeschalteten hochpräzisen und rauscharmen Stromverstärker (HCA-200M-20K-C; FEMTO Messtechnik GmbH, $2 \cdot 10^4$ V/A, Verstärkerrauschen $4,5 \text{ pA}/\sqrt{\text{Hz}}$ @ 1MHz) ist die Messsensitivität durch das Schrotrauschen des detektierten Photostroms limitiert. Die im Vergleich zu den PMTs höhere Quantenausbeute der APDs ist somit ausschlaggebend für ein optimiertes Signal zu Rausch Verhältnis.

Um die Funktionalität der Detektion auf den Einsatz im Laser-Flash-Aufbau zu optimieren, wurden verschiedene APDs neuester Technologie mit dem Stromverstärker hoher Breitbande getestet. Die Bauart des Typs *SAE500 red enhanced* (Laser Components, GmbH) erwies sich dabei am besten¹⁵, da sie mit hoher Quantenausbeute sowie einer vom Verstärkungsfaktor und Wellenlänge unabhängigen elektronischen Antwort um 3 ns (siehe Anhang B I) die gewünschte variable Arbeitsweise über den gesamten spektralen Einsatzbereich erlaubt. So kann der primäre Photostrom, der mit der Strahlungsleistung der verschiedenen LEDs und der Sensitivität des Silizium-Detektors variiert, über die Verstärkungsspannung der APD mit einem Verstärkungsfaktor zwischen 1 und 25 kontinuierlich auf Werte angepasst werden, die zu einem Spannungssignal von einigen 100 mV am 50 Ω Abschlusswiderstand des Oszilloskops führen. Die Verstärkungsspannung sollte einen Wert einige Volt unter der Durchbruchsspannung der APD nicht überschreiten und somit in einem stabilen Arbeitsbereich liegen, in dem geringe Schwankungen der Spannungsversorgung ohne relevanten Effekt auf den Verstärkungsfaktor bleiben. Bis zu einem ausgelesenen Signal von 1,4 V antwortet die Detektoreinheit APD und Stromverstärker linear auf den detektierten Lichtstrom. Darüber führen Sättigungseffekte im Stromverstärker zu Abweichungen, die die Messung einer photoinduzierten Absorptionsänderung signifikant verfälschen können.

In Zusammenarbeit mit Femto GmbH wurden die APD und der nachgeschaltete Stromverstärker hinsichtlich elektronischer Beschaltung und Abschirmung gegen elektromagnetische Störsignale aufeinander abgestimmt: die in ein HF-Gehäuse integrierte APD wird direkt über möglichst kurze Leiterbahnen auf den Eingang des Stromverstär-

¹⁵ Vermessen wurden außerdem die APDs SAE500S und SAR500S2. Eine APD neuester Bauart (S-8664-05K, HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) erscheint auf Grund ihrer Spezifikationen eine Alternative, vor allem in Hinblick auf potentielle UV-Anwendungen.

kers geführt.¹⁶ Die Detektoreinheit stellt so eine kompakte und zuverlässige Lösung dar, die es erlaubt zwischen 380 und 1100 nm ohne Wechsel der Detektoreinheit bei hoher Messsensitivität im sub mOD-Bereich zu arbeiten.

Die Variabilität und Benutzerfreundlichkeit der Anlage konnte durch eine Anpassung der Strahlführung des Anregungspulses weiter erhöht werden. In den klassischen Laser-Flash Systemen wird meist eine rechtwinklige Geometrie zwischen großflächig dimensionierten Anregungs- und Abfragestrahlen in der molekularen Probe gewählt.¹⁷ Diese Anordnung ist mit den für die μJ Anregungsquelle erforderlichen Strahldurchmessern im Bereich von 100 μm nur schwer zu realisieren, will man nicht mit hoch konzentrierten molekularen Lösungen arbeiten. Im Prototyp wurde der Anregungsstrahl daher (anti-)kollinear mit dem Abfragestrahl in die molekulare Probe geführt und dazu über einen dichroitischen Spiegel auf die optische Achse des Abfragestrahls gelenkt. Diese Lösung ist für bestimmte experimentelle Aufgabenstellungen, das heißt für bestimmte Kombinationen von Anregungs- und Abfragewellenlänge, sicherlich optimal, da der Anregungs- wie Abfragestrahl praktisch verlustfrei reflektiert beziehungsweise transmittiert werden. Bei einer Änderung der spektralen Messkonfiguration erfordert sie allerdings einen Wechsel des dichroitischen Spiegels mit entsprechender Neujustage und stellt auf Grund der limitierten Verfügbarkeit dieser aufwendigen Optik eine starke Beschränkung des spektralen Einsatzbereiches des Aufbaus dar.

Die Einkopplung des Anregungsstrahls auf die optische Achse über einen im Vergleich zur Fläche des abfragenden Strahlbündels kleinen Spiegels macht den Einsatz der an Anregungs- und Abfragewellenlänge angepassten dielektrischen Optiken überflüssig. So wird der Anregungsstrahl jetzt mit einem Aluspiegel geringen Durchmessers (Spiegel 1) direkt nach dem fokussierenden Kameraobjektiv in die Probe geführt. Der Spiegel (Planspiegel mit 6 mm Durchmesser, RAL UV, LINOS Photonics GmbH) reflektiert das Anregungslicht mit Verlusten unter 15% über den gesamten Einsatzbereich. Positioniert am äußersten Rand des Lichtkegels des Abfragestrahls und somit im Bereich des geringsten Strahlflusses werden die Verluste an Abfragephotonen auf 5 % gehalten. In dieser nicht-kollinearen Konfiguration ist ein effizienter räumlicher Überlapp des Abfragestrahl mit dem angeregten Volumen bis zu einer Dicke der Küvette von maximal 1 mm gewährleistet. So passiert der gesamte Abfragestrahl die sich aus einem Durchmesser des

¹⁶ Das Adaptergehäuse wurde von Dipl. Phys. Dipl. Chem. Cord Elsner entwickelt.

¹⁷ Mit verfügbaren Anregungsenergien im mJ Bereich kann noch mit Strahldurchmessern von bis zu 1 cm^2 eine hohe Konzentration der angeregten Spezies bei moderater Konzentration der molekularen Lösung der erzielt werden.

Anregungsstrahls von 200 μm ergebende effektiv angeregte Schichtdicke von über 0,5 mm. Bei entsprechend an die Anregungswellenlänge angepasster optischer Dichte der Messlösung können mit geringfügig höheren Anregungsenergien (typisch Faktor 4) ähnliche Absorptionssänderungen wie im typischen fs-Experiment induziert werden. Nach der Passage durch die molekulare Probe wird der Anregungsstrahl über einen zweiten Aluspiegel (Spiegel 2) ausgekoppelt und kann auf eine Photodiode gelenkt werden, deren Signal die Datenakquisition des Oszilloskops auslöst.¹⁸

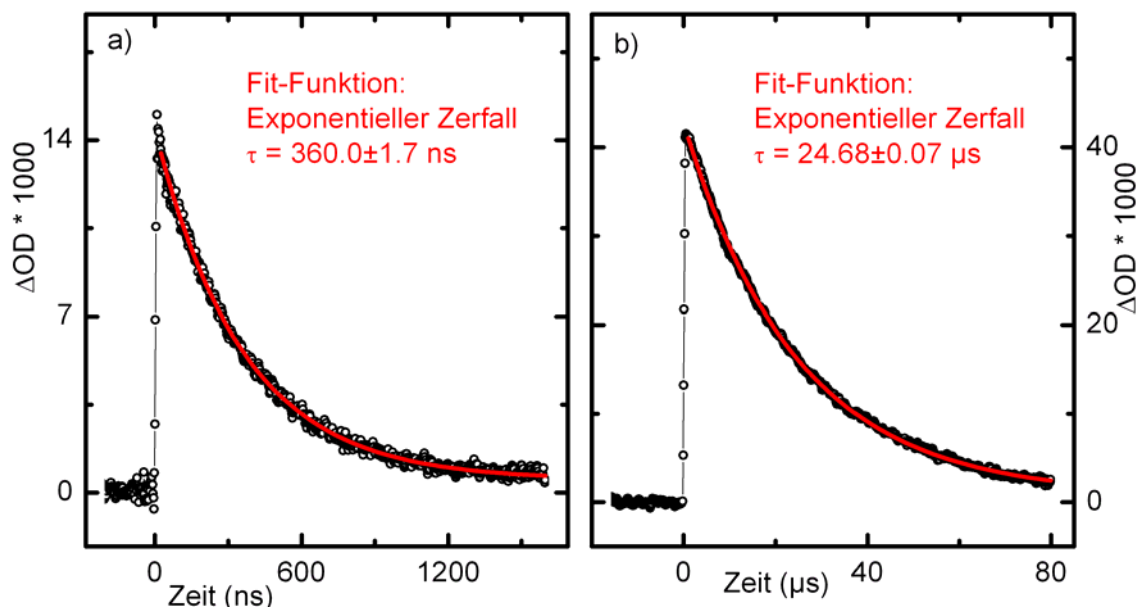


Abb. 3.11: Typische Messergebnisse transientser Absorption mit dem LED-Laser-Flash System, illustriert an der Reaktion von Diatylcarbokationen mit dem Cyanat-Ion¹⁹: a) $(\text{fur})_2\text{-CH}^+$ abgefragt bei 525 nm und b) $(\text{dpa})_2\text{-CH}^+$ bei 645 nm. Dank der Kombination Einzelschuss-Messmodus und kHz Repititionsrate kann bei einer Messdauer von einigen Sekunden eine Mittelung über mehrere 1000 Einzelmessungen und sub-mOD Sensitivität erzielt werden.

In dieser Anordnung ist bei hoher zeitlicher Auflösung und Sensitivität ein gepulster Betrieb der LEDs mit erhöhter Leistungszufuhr nicht mehr notwendig. Die Messsensitivität in der beschriebenen Konfiguration ist durch die Digitalisierung des verwendeten

¹⁸ Dieses Signal kann auch benutzt werden um eine mögliche Degradierung der Probe während länger andauernder Messreihen aufzuzeichnen.

¹⁹ Ausgelöst wurde die Reaktion durch Photodissoziation des jeweiligen Diarylmethylchlorids mit sub-ps Pulsen bei 265 nm ($\sim 400 \text{ nJ}$ Pulsenergie) (für Details und Nomenklatur siehe Kapitel 5).

Oszilloskops (8bit) beschränkt. Diese kann, wenn erforderlich, durch den Einsatz eines Oszilloskops mit höherer vertikaler Auflösung und gepulsten, an das Zeitfenster der Messung angepassten Betrieb der LED noch weiter erhöht werden.

Über den gesamten spektralen Arbeitsbereich kann die Anregungs- (230 – 1000 nm) sowie die Abfragewellenlänge (380 – 1000 nm) abgestimmt werden, ohne einen Wechsel des Detektors oder von Optiken im Gerät vornehmen zu müssen. Die Umstellung der Abfragewellenlänge erfordert lediglich einige Minuten. Generell sollten LEDs mit Abstrahlcharakteristik *Lambertian*, also mit einem hohen Strahlungsfluss in Vorwärtsrichtung, gewählt werden. Für diesen Typ mit der entsprechenden runden Kuppel kann bei vereinfachter Justage die höchste Lichtleistung durch die Lochblende geführt werden. Dazu wird die gewünschte LED mittig und direkt vor der Lochblende platziert, so dass sich nach dieser und im weiteren Strahlengang ein verzerrungsfreies Bild der aktiven Fläche der LED ergibt, das symmetrisch von den Kamerablenden eingeschlossen wird. In dieser Konstellation sollte die aktive Fläche der LED auf der optischen Achse des Systems liegen (und senkrecht zu dieser ausgerichtet sein) und somit der Abfragestrahl bereits auf die APD geführt werden. Die Feinjustage der LED-Einkopplung kann über das detektierte Spannungssignal erfolgen. Zur Einstellung des räumlichen Überlapps mit dem Anregungsstrahl wird eine Lochblende am Probenort positioniert und auf maximale Transmission des Abfragestrahls justiert. Der Fokus des Abfragestrahls kann dazu über die Entfernungseinstellung des fokussierenden Kameraobjektivs (O2) in die Lochblende gelegt werden, mit dem nachfolgenden Kameraobjektiv (O3) wird der Abfragestrahl rekollimiert. Dieser Justageschritt ist zumindest für einen Wechsel der LEDs mit gleicher Kuppelhöhe im sichtbaren Spektralbereich nicht notwendig, da die Variation der Fokuspersion unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ($< 100 \mu\text{m}$) ist.

Über die Einzelschuss-Detektion wird auch die Emission molekularer Proben integriert über den spektral sensitiven Messbereich aufgenommen. Spektrale Selektivität kann durch Einsatz von Filtern erreicht werden, die zwischen den Kameraobjektiven O3 und O4 platziert werden; das Photosignal der Emission kann über die APD Spannung verstärkt werden. Obwohl die Möglichkeit, molekulare Lumineszenz in Echtzeit aufzunehmen, generell ein Vorteil gegenüber der gepulsten Messweise mit zeitlich integrierender Detektion ist, kann die Überlagerung von Emissions- und Absorptionsänderung die Interpretation der Messdaten erschweren. Daher empfiehlt es sich mögliche Lumineszenz getrennt aufzuzeichnen und vom eigentlichen Messsignal abzuziehen, um so die pure Absorptionsänderung (inklusive stimulierter Emission) zu erhalten. Dank der Messdauer von wenigen Sekunden bei einer Mittelung über mehrere 1000 Einzelmessungen stellt dies keinen nennenswerten Mehraufwand dar. Die Datenerfassung und –auswertung wird im Anhang B II detaillierter beschrieben.

Das hier vorgestellte, weiterentwickelte LED Laser Flash System wurde als portable Einheit realisiert (siehe Abbildung 3.12). Mit Abmessungen von $19 * 72 * 18 \text{ cm}^3$ beinhaltet das Modul bereits die Einkoppeloptik für den Anregungsstrahl und kann prinzipiell mit verschiedenen NOPA-basierten, aber auch anderen fs-ns Anregungsquellen kombiniert werden; dabei sind Pulsenergien von einigen 100 nJ ausreichend. Die Vorzüge des kostengünstigen Konzepts liegen in der minimierten Einzelschuss- wie Gesamtbelastung der molekularen Probe und ihrem geringen Verbrauch von Messlösung. Die Vereinigung von Einzelschussdetektion und kHz-Messbetrieb führen zu bisher unerreichter hoher Messstatistik bei geringer Messdauer. Der Aufbau ist daher besonders geeignet für die Untersuchung wertvoller und / oder instabiler Systeme aus Chemie und Biologie.

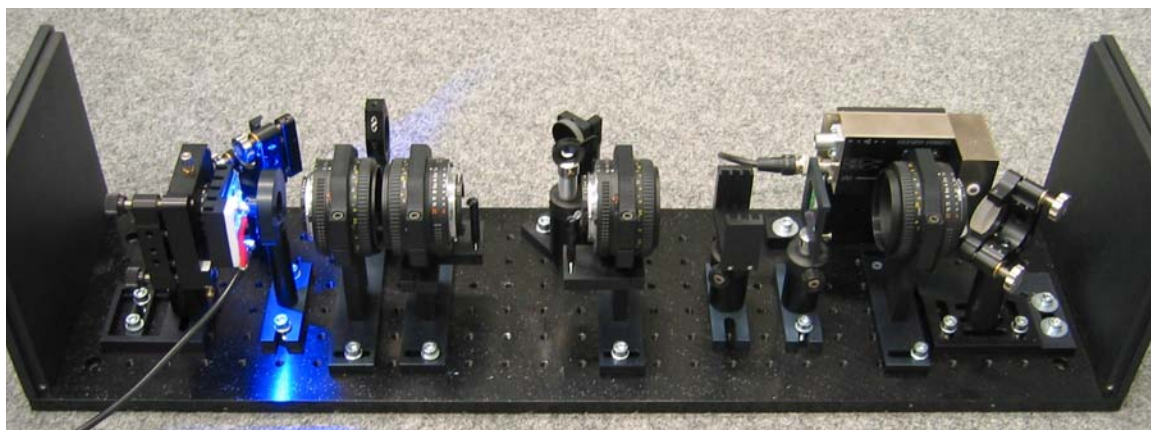


Abb. 3.12: LED-Laser-Flash System als Modul, hier mit einer „königsblauen“ LED zur Abfrage. Die Anregung kann mit der kompatiblen kHz Femtosekunden Quelle bis zu 230 nm abgestimmt werden, die Abfrage erfolgt über LEDs mit Zentralwellenlänge zwischen 380 und 1000 nm. Der Aufbau kann über diesen Arbeitsbereich ohne Wechsel von Optiken oder der Detektoreinheit bedient werden bei einer Sensitivität unter 0,5 mOD und einer Zeitauflösung um 3 ns.

Die kompakte LED gestützte Laser Flash Technik verfolgt einen alternativen Ansatz zur klassischen Laser-Flash-Photolysis. Während letztere die primäre Photodynamik gänzlich vernachlässigt und daher auf die spektrale Information angewiesen ist, sind im fs-Labor die transienten Spektren bis in den unteren ns- Bereich von Messungen mit dem Breitbandspektrometer bekannt. Die Abfragewellenlänge, das heißt die LED, kann so gezielt ausgewählt werden. Wenn erwünscht, können transiente Spektren aus einer Vielzahl von Zeitmessungen bei verschiedenen Abfragewellenlängen rekonstruiert werden ähnlich wie bei der klassischen Laser-Flash-Photolyse mit einer Abfrageeinheit aus Monochromator und PMT. In besonderem Masse eignet sich dazu eine weiße Hoch-

leistungs-LED als kontinuierliche Lichtquelle im Bereich von 430 bis 700 nm. Wellenlängenselektivität kann durch eine Kombination von dielektrischen Filtern (zum Beispiel Dichrolight-Filter, Unaxis Balzers Ltd.) erzielt werden. Die Entwicklung eines miniaturisierten fasergekoppelten Spektrometers mit einem CCD-Zeilendetektor (USB4000, Ocean Optics Inc.) eröffnet den Weg zur direkten Einzelschussmessung transienter Spektren mit einer Zeitauflösung von $\sim 10 \mu\text{s}$. Dieser Detektor kann ohne großen Aufwand an den bestehenden Aufbau gekoppelt werden, so dass rasch zwischen kinetischem und spektralem Messmodus gewechselt werden kann.

Allgemeines zu Messbedingungen und Messprozedere

Mit den in 3.1 und 3.2 beschriebenen Methoden transienter Absorptionsspektroskopie wird der Zeitbereich von 15 fs bis zu einigen 100 ms erstmals bei Verwendung der identischen Anregungsquelle zugänglich. Bei den im Folgenden vorgestellten Messungen auf den verschiedenen Zeitskalen wurde generell darauf geachtet, unter vergleichbaren Anregungsbedingungen zu arbeiten. So wurde die Anregungsintensität jeweils auf unter $5 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ reduziert, um signifikante Mehrphotonen-Anregung oder andere nichtlineare Effekte in der Lösung oder den Küvettenfenstern zu vermeiden. In reinem Lösungsmittel wurden jeweils Zeitkurven und / oder transiente Spektren um den Nullpunkt aufgenommen, um Beiträge einer Photoreaktion des Lösungsmittels auszuschließen. Bei Experimenten auf der fs-Skala wurden die Zeitkurven am Nullpunkt benützt, um über das kohärente Artefakt die effektive Zeitauflösung in der Messlösung zu bestimmen und dessen Anteil am transienten Absorptionssignal der Messlösung zu korrigieren. Um dieses Artefakt vom photoinduzierten Absorptionssignal des gelösten Moleküls abzuziehen, wurde es wie in Referenz [Lor02] beschrieben skaliert. Das transiente Absorptionssignal wurde in Messlösung und reinem Lösungsmittel in identischer Küvette und Messgeometrie aufgenommen. Bei Wechsel der Proben wurde durch mehrmaliges Spülen die Molekülkonzentration der vorhergehenden Probe zumindest um einen Faktor 10000 reduziert.

Die optische Dichte der Messlösung im Wellenlängenbereich der Anregung wurde typischerweise auf 0,3 OD, aber immer unter 0,8 OD eingestellt um möglichst gleichmäßige Absorption über die gesamte Schichtdicke zu gewährleisten. Mit Dauerstrichmessungen wurde die Qualität der Proben vor und nach der Messung überprüft. Die Gesamtbestrahlung einer molekularen Probe während der Aufnahme der Messkurven wurde im Verhältnis zur Zahl gelöster Moleküle gering gehalten. Die Messkurven wurden mindestens zweimal aufgenommen und waren reproduzierbar.

4 Triarylmethan-Laktone als nichtreaktive Modellsysteme

Polare chemische Reaktionen können auf Grund der Änderung der Ladungsverteilung während der molekularen Reorganisation entscheidend durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst werden.²⁰ Dies betrifft sowohl die Kinetik wie auch die Verteilung und Stabilität der Produkte einer Reaktion. So können molekulare Systeme, die in der Gasphase nicht-reaktiv sind, durch unterschiedliche Solvation der Edukt-, Übergangs- und Produktzustände in Lösung reaktiv werden. Andererseits kann eine Reaktion, die in der Gasphase auf der fs-Skala stattfindet, in einem Lösungsmittel verlangsamt werden, wenn die Lösungsmittelmoleküle dieser ultraschnellen Reorganisation nicht folgen können und so rücktreibende elektrostatische Kräfte den intramolekularen Ladungsverschiebungen entgegenwirken. In der Terminologie der Marcus-Theorie (und der neueren gängigen Modelle zu Ladungstransfer-Reaktionen) sind Fluktuationen in den Orientierungskordinaten des Lösungsmittels notwendig, um den Kreuzungspunkt der Potentialflächen von Edukt und Produkt zu erreichen. Diese Bedingung bleibt ohne Konsequenzen auf die Reaktionsrate, solange die Reaktion auf Grund des intramolekularen Anteils langsam abläuft und so das thermodynamische Gleichgewicht mit der Umgebung nicht verlassen wird. Im Falle geringer intramolekularer Reorganisation kann die Lösungsmittelbewegung zum Raten limitierenden Faktor werden. Dieser von der Lösungsmitteldynamik kontrollierte ET wurde in Modellen [Bix93, Jor88, Nad87, Onu87, Sum86, Zus80] behandelt, entsprechend denen die ET-Rate über die so genannte longitudinale dielektrische Relaxationszeit, einem Maß für die diffusive Solvation des Lösungsmittels limitiert ist. Letztere wurde aus Onsagers Reaktions-Feld-Theorie [Ons35] abgeleitet, in der die Lösungsmittelmoleküle als dielektrisches Kontinuum und das gelöste Molekül als Kavität mit Punkt(e)ladung(en) stark vereinfacht dargestellt werden [Bag84, Maz70, Zwa85].

Seit der Entwicklung von Anrege-Abfrage Experimenten ausreichender Zeitauflösung kann die Dynamik der Solvation mit geeigneten molekularen Sonden auch experimentell untersucht werden. Dazu wird mit dem Anregungspuls die Sonde in einen elektronisch

²⁰ Organische Reaktivität kann grob in polare Reaktionen und Radikal-Reaktionen aufgeteilt werden. Während einer polaren Reaktion kann es auf vielfältige Weise zu Änderungen der Ladungsverteilung kommen. So gibt es bei bimolekularen Reaktionen den Mechanismus eines der Bindungsbildung vorgelagerten ET zwischen den Reaktanten oder der direkten Koordinierung mit Verschiebung der Elektronendichte innerhalb der Molekülorbitale (siehe Kapitel 5).

angeregten Zustand versetzt und so auf der Zeitskala der Bewegung der Lösungsmittelmoleküle möglichst instantan eine neue Ladungsverteilung kreiert. Die auf diese Weise ausgelöste Reorganisation des Lösungsmittels wird über die zeitabhängige Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz der Sonde aufgezeichnet. Unter der Annahme einer linearen Antwort entsprechen die erzwungenen Molekülbewegungen des Lösungsmittels den Fluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Annahme – auch eine der Prämissen der Marcus-Theorie – wird durch Computer Simulationen gestützt [And91, Zhu93], so dass die Erkenntnisse der photoinduzierten Prozesse auf Grundzustandsreaktionen übertragen werden können: Die zeitaufgelösten Studien offenbaren eine komplexe Lösungsmittelantwort abweichend von der Kontinuumstheorie mit Anteilen, die schneller als die diffusive Relaxation sind.

Experimentelle Untersuchungen von ET-Prozessen wiederum zeigen, dass die Zeit der diffusiven Relaxation tatsächlich kein absolutes Limit für ET-Prozesse darstellt und ein ET zumindest auf der Zeitskala der trägen Relaxation (*inertial solvation*) stattfinden kann (Erklärung der Nomenklatur siehe 4.1) [Bai02, Gia02, Iwa98, Mat02, Pöl92, Son02, Wal92, Yos93]. Ob und unter welchen Bedingungen intramolekulare ET-Prozesse unabhängig von einer Lösungsmittelreorganisation stattfinden können ist direkt mit der Frage verbunden wie schnell sich die ultraschnelle Relaxation der direkt benachbarten Lösungsmittelmoleküle tatsächlich einstellt. Da es sich bei dieser Wechselwirkung um eine molekülspezifische handelt, ist diese Frage auch bei höchster Zeitauflösung nicht einfach zu klären. Auf jeden Fall wurde in jüngster Zeit von ersten intramolekularen ET auf der Zeitskala einzelner intramolekularer Schwingungsperioden berichtet [Bai02, Biz04, Gia02, Mat02, Son02]. Dies ist in Übereinstimmung mit Modellen, die eine starke Kopplung zwischen Edukt und Produkt über spezifische Schwingungsmoden und ET-Raten von bis zu 10^{14} s^{-1} [Bix93, Bix99, Jor92, Wal92] voraussagen.

Der Konterpart zu diesen (hauptsächlich) durch interne, molekulare Parameter bestimmte ET-Prozessen, der durch die (diffusive) Solvationsdynamik kontrollierte ET, wurde in einigen experimentellen Arbeiten meist an Anthryl-derivaten behandelt [Hor99, Kan88, Kan90, Sal04, Tom91]. Der Nachweis purer Solvent-Kontrolle gelingt in diesen Systemen nicht ohne weiteres. So wurde das Verständnis des ET in Bianthryl, das bislang als das überzeugendste Beispiele für die dynamische *Solvent Kontrolle* galt, in einer neueren Studie überarbeitet: Eine intramolekulare, hochfrequente Mode führt zu einem primären Gleichgewicht zwischen dem lokal angeregten Zustand (*locally excited state*, LE) und dem Ladungstransferzustand (*charge transfer*, CT), das durch dynamische Solvation zu Gunsten des CT-Zustandes verschoben wird [Kov03].

Die Situation des Bianthryl kann als typisch für den Großteil von molekularen ET-Systemen angesehen werden: Die beiden Anteile der Reaktionskoordinate, die intra- und

intermolekulare Reorganisation [Bag99, Onu87], sind experimentell meist nicht klar voneinander zu trennen. Ein grundlegendes Problem beim Nachweis und Studium der *Solvent Kontrolle* ist die Bestimmung beziehungsweise Abschätzung der intramolekularen Anteile, aus der die ET-Rate bei durch Solvation herbeigeführter energetisch günstiger Situation resultiert. Die Mechanismen der Lösungsmittelkontrolle können so nicht direkt studiert und daher nur schwer verstanden werden.

Um die Kontrolle der ET-Rate über die dynamische Lösungsmittelrelaxation eindeutig nachweisen und untersuchen zu können sind neue molekulare Systeme notwendig, die es erlauben, die Reaktionskoordinate klar in intramolekulare und Lösungsmittel-Anteile zu trennen. Der von den molekularen Parametern bestimmte ET sollte deutlich schneller als die Reorganisation des Lösungsmittels sein und seine Geschwindigkeit in einem separaten Experiment bestimmt werden können.

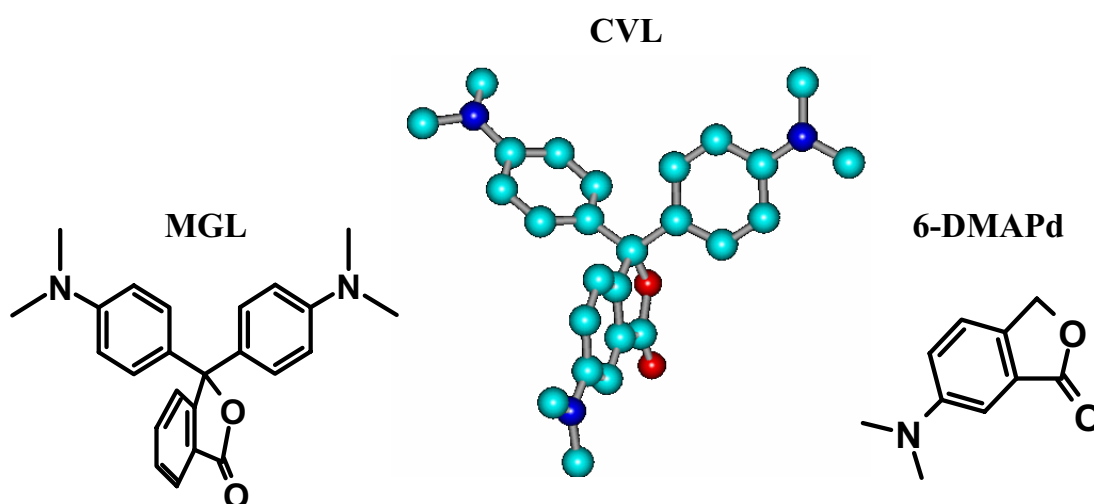


Abb. 4.1: Struktur von Kristal-Violett-Lakton (CVL, mittig) und dem verwandten Malachit-Grün-Lakton (MGL). Über die zusätzliche Dimethylamino-Gruppe wird gegenüber MGL ein neuer, tiefer liegender elektronischer Zustand mit Ladungstransfer-Charakter eingeführt. Dieser entspricht dem ersten angeregten Zustand von 6-Dimethylaminophtalid (6-DMAPd). Die vibronische Kopplung zwischen der Donor- und Akzeptor Einheit, die um das zentrale sp^3 -hybridisierte C-Atom angeordnet sind, hat für CVL und MGL ähnlich starken Charakter.

Laktonische Derivate von Triarylmethan (LTAM) Farbstoffen sind geeignet, um eine solche Konstellation zu konstruieren (siehe Abbildung 4.1). Die räumlich wohl definierte Anordnung von Donor und Akzeptor über das zentrale sp^3 -hybridisierte C-Atom sorgt für eine schwache elektronische Kopplung von Donor (D) und Akzeptor (A) im Grundzustand, so dass die Absorptionsübergänge in die unteren angeregten Zustände jeweils auf

einer strukturellen Untereinheit lokalisiert sind. Über geeignete Substitution an der D- oder A-Untereinheit lässt sich der ET zwischen den beiden gezielt modifizieren. Ultraschneller ET zu einem intramolekularen Radikal-Ionen Paar, dessen energetisches Niveau unterhalb des LE liegt, wurde in zwei LTAMs, Malachit-Grün-Lakton (MGL) und Phenolphthalein, in Echtzeit aufgelöst [Biz04]. Der ET in diesen Derivaten erfolgt in polarer und unpolarer Umgebung innerhalb von 50 – 100 fs, so dass der Einfluss des Lösungsmittels zumindest als gering bezeichnet werden kann. Durch Substitution einer Dimethylaminogruppe an Position 6 der Akzeptor-Einheit Phtalid von MGL wird die molekulare Struktur Kristall-Violett-Lakton (CVL) mit einem neuen, tiefstliegenden Absorptionsübergang kreiert, der in Position und Form der niedrigsten elektronischen Absorption von 6-Dimethylaminophtalid (6-DMAPd) entspricht.

In sechs sich hinsichtlich Solvationsvermögen und -dynamik unterscheidenden Lösungsmitteln wurde die Photophysik von CVL und 6-DMAPd mit dem fs-Breitbandspektrometer untersucht. Anregung des 6-DMAPd Anteils von CVL führt direkt zu einem ladungssepariertem Zustand (CT_A) mittlerer Polarität auf dieser Untereinheit und löst die Reorganisation des Lösungsmittels aus. Nur bei ausreichender Stabilisierung durch die Solvation wird der höher liegende, hoch polare Zustand des Radikal-Ionen Paares (CT_B) zugänglich, der dann mit ähnlich hoher Geschwindigkeit wie in MGL und somit auf der Zeitskala der Solvation instantan bevölkert wird. Die experimentell beobachtete Entstehung des Radikalkations gibt so die dynamische Kontrolle des ETs durch die Lösungsmittelumgebung wieder (4.2). Die pure Dynamik der Solvation wurde unter realistischen Bedingungen für die Konstellation von CVL an 6-DMAPd untersucht (4.1). Diese Ergebnisse werden in der Veröffentlichung

**The key role of solvation dynamics in intramolecular electron transfer:
time resolved photophysics of crystal violet lactone**

U. Schmidhammer, U. Megerle, S. Lochbrunner, E. Riedle, J. Karpiuk

Journal of Physical Chemistry A, in print

vorgestellt und diskutiert (Anhang 3). In Kapitel 4.1 wird auch allgemeiner auf Solvationsprozesse eingegangen, da diese auch für nachfolgende Kapitel von grundlegender Bedeutung sind.

4.1 Dimethylaminophthalid als Sonde der Solvation

Das Verständnis der Solvation ist in Hinblick auf seinen Einfluss auf die chemische Reaktivität in kondensierter Phase seit langem ein elementares Ziel in der Chemie [Ami66, Con90, Rei88]. Dennoch konnte die Wechselwirkung zwischen gelöstem Molekül und den Lösungsmittelmolekülen lange nur makroskopisch über empirische Parameter beschrieben werden. So wurden mit Messgrößen wie der UV/Vis Dauerstrich-Absorption einiger solvatochromer Referenzmoleküle verschiedene Skalen zur Lösungsmittelpolarität als Maßstab für das Solvationsvermögen abgeleitet [Rei94]. Erst die technologischen Entwicklungen der letzten Dekaden eröffnen den Weg zu einem detaillierteren, mikroskopischen Bild der Solvationsprozesse. Diese können jetzt Dank leistungsstarker Rechner über Molekular-Dynamik-Simulationen und hydrodynamische Theorien [All02, And91, Bis97, Bis99, Kar88, Stra96, Zhu93] sowie mit Methoden der Femtosekunden Spektroskopie in Echtzeit untersucht werden [Bin95, Hor95, Kar08, Mar87, Mar93, Per05, Rut98, Stra96]. Die abgeleiteten Modelle berücksichtigen den Anteil der Solvation, der auf die kollektive, dielektrische Antwort des Lösungsmittels über permanente und induzierte elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen ist, versuchen zum Teil aber auch spezifische, molekulare Anteile mit einzubeziehen [Bag89, Bis99, Mar89, Stra96]. Zu letzteren gehören intermolekulare Kopplungen über Schwingungsmoden, Wasserstoffbrückenbindungen und Pendelbewegungen einzelner Gruppen eines Lösungsmittelmoleküls. Die Wechselwirkungen können dabei sowohl zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittelmolekül als auch zwischen benachbarten Lösungsmittelmolekülen auftreten. Der Solvation über Orientierungspolarisation sind allgemein zwei Mechanismen gemein: Auf eine instantane Modifikation der Ladungsverteilung des gelösten Moleküls reagieren einzelne benachbarte Moleküle mit einer kurzen Drehbewegung auf der Zeitskala einiger 10 fs bis zu wenigen 100 fs (*inertial solvation*), während die lang reichweitige Reorganisation mit Translations- und Rotationsbewegungen (*diffusive solvation*) bei Raumtemperatur auf der ps Skala abläuft. Auf der langsameren Zeitskala spielen also auch Reibungskräfte eine Rolle [Mag74], so dass sich über die mikroskopischen Bewegungen in der Lösungsmittelhülle eine Abhängigkeit der Solvationsdynamik von der Viskosität ergibt. Die beiden Bereiche *inertial* und *diffusive solvation* können daher je nach Lösungsmittel und Temperatur mehr oder weniger zeitlich getrennt sein. Der Anteil der elektronischen Polarisation an der Solvation folgt der Modifikation der Ladungsverteilung des gelösten Moleküls direkt und spielt daher für die Solvationsdynamik keine Rolle.

In den experimentellen Arbeiten wird versucht wie in den Simulationen eine auf der Zeitskala der Kernbewegung der Lösungsmittelmoleküle instantane Änderung der La-

dungsverteilung des gelösten Moleküls über seine elektronische Anregung zu realisieren. Die so ausgelöste Solvationsdynamik wird bisher über die zeitabhängige Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz des gelösten Moleküls aufgezeichnet. Mit Coumarin 153 als Sonde wurde mit dieser Technik eine Datenbank zur Solvationscharakteristik gängiger polarer Lösungsmittel bei einer Zeitauflösung von etwa 120 fs erstellt [Hor95]. Die Messung der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung erfolgt über *Fluoreszenz-Upconversion* beziehungsweise *Kerr Shutter* Techniken, die prinzipbedingte Beschränkungen hinsichtlich Messsensitivität und Zeitauflösung mit sich bringen. So sind diese Methoden auf Untersuchungen an stark fluoreszierenden Sonden limitiert bei einer Zeitauflösung, die nur schwerlich die direkte Beobachtung der primären Solvationsschritte erlaubt. Kürzlich wurde erstmals das Potential transientser Absorptionsspektroskopie als methodische Alternative aufgezeigt, indem die zeitabhängige Stokes-Verschiebung einer Solvationssonden über die stimulierte Emission sowie die Absorption eines angeregten Zustandes gemessen wurde [Per05, Rut98]. Dabei wurden auch kohärente Librationsanteile aufgedeckt, die mit aktuellen Fluoreszenz-Techniken bisher nicht aufgelöst werden konnten.

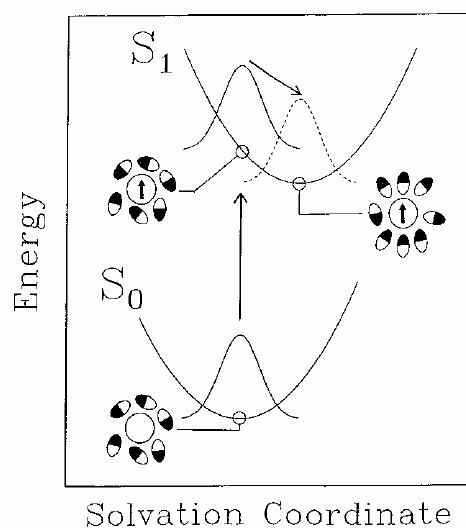


Abb. 4.2: Schema zur polaren Solvation nach Störung der Ladungsverteilung des gelösten Moleküls. Molekülspezifische Wechselwirkungen sind hier vernachlässigt. Die Störung erfolgt über optische Anregung eines elektronischen Zustands. Zum Studium der Lösungsmittelantwort werden molekulare Sonden eingesetzt, die nach der Photoanregung möglichst keine elektronische und strukturelle Reorganisation vollziehen. Abbildung aus Referenz [Stra96].

Ein Vergleich der Experimente mit verschiedenen molekularen Fluoreszenzsonden weist darauf hin, dass die Solvationsdynamik zumindest zu einem gewissen Anteil auch

vom gelösten Molekül abhängt [Mar93]. Dies ist gemäß des mikroskopischen Verständnisses mit den spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den benachbarten Lösungsmittelmolekülen auch nahe liegend. Die Variationen der Zeitskala der Lösungsmittelantwort in Abhängigkeit des Lösungsmittels sind zwar wesentlich stärker, die molekülspezifischen Wechselwirkungen dürfen allerdings nicht vernachlässigt werden, will man die Kontrolle von ET durch die Solvatationsdynamik eindeutig nachweisen. Umso wichtiger ist es, bei der experimentellen Untersuchung der Solvatationsdynamik nicht durch das Messprinzip auf einige stark fluoreszierende Moleküle beschränkt zu sein.

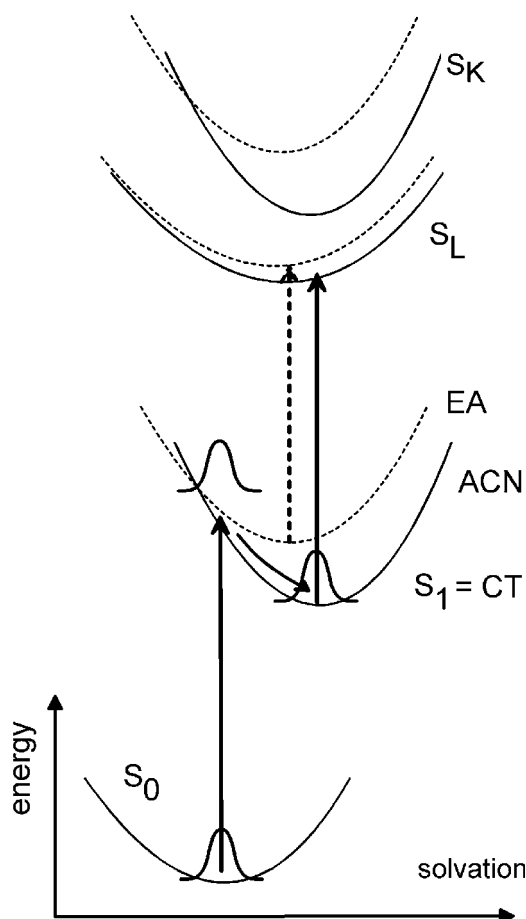
Die notwendige Flexibilität kann mit der transienten Absorptionsspektroskopie erreicht werden: das energetische Absenken des optisch angeregten Zustandes wird hier relativ zu einem höher angeregten Zustand beobachtet anstatt relativ zum Grundzustand. Die Voraussetzungen dafür, ein signifikanter Wechsel der Ladungsverteilung beim Übergang zu einem höher angeregten Zustand und eine eindeutige Signatur der entsprechenden elektronischen Absorption des angeregten Zustandes (*Excited State Absorption, ESA*), sollten in organischen Molekülen mittlerer Größe vorzufinden sein.

6-DMAPd wurde hier im Hinblick auf die Solvation von CVL und der damit einhergehenden Kontrolle des ETs untersucht. Dazu eignet es sich hervorragend, da es der Untereinheit von CVL entspricht, durch deren optische Anregung die Solvatationsprozesse ausgelöst werden. Die molekülspezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, die für die Solvation von CVL mitverantwortlich sind, können so best möglich imitiert werden. 6-DMAPd und verwandte Derivate sind darüber hinaus generell für das Studium von Solvatationsprozessen prädestiniert wie die spektroskopische Charakterisierung mit Dauerstrich- und ns-Messungen in Kombination mit CASSCF-Rechnungen (*Complete Active Space Self Consistent Field Theorie*) zeigt [Kar05]. Die Anregung des niedrigsten optischen Absorptionsübergangs führt zu einer Verschiebung von Ladungsdichte vom nicht-bindenden Orbital des Stickstoffs zu den Sauerstoffatomen des Laktonrings und so direkt zu einem CT mit deutlicher Änderung des Dipolmoments ($\mu_g = 6,55$ D, $\mu_e = 11,2$ bei einer Drehung des Vektors um $34,8^\circ$). Dieser S_0 - S_1 Übergang ist nicht überlagert von Übergängen zu anderen elektronischen Zuständen. Nach der optischen Anregung verläuft die Relaxation des S_1 ohne signifikante Änderung der Molekülkonfiguration, die Deaktivierung findet über rein physikalische Pfade auf der ns-Zeitskala lange nach den Solvatationsprozessen statt. Die photoinduzierte Primärdynamik von 6-DMAPd gibt also ausschließlich die Dynamik der Solvation wieder ohne störende Beiträge anderer Natur.

Mit der Technik der transienten Absorptionsspektroskopie können die Solvatationsprozesse von 6-DMAPd aufgelöst werden ohne die über herkömmliche Methoden schwer zugängliche UV-Fluoreszenz mit den für diese Molekülklasse geringen Über-

gangsdipolmomenten (und entsprechend geringer Rate) detektieren zu müssen. Die transienten Spektren werden im sichtbaren Bereich von zwei Absorptionsbanden dominiert, einer kurzwelligen um 475 nm, im Folgenden als K bezeichnet, und einer langwelligen L (siehe Abbildung 4.3). Die Position der Bande L nach Abschluss der Solvation schiebt mit ansteigender Polarität des Lösungsmittels zu kürzeren Wellenlängen. Diese lösungsmittelabhängige Verschiebung entspricht einer Vergrößerung des S_1 - S_L Übergangs auf Grund der stärkeren Stabilisierung des S_1 relativ zum S_L in polarer Umgebung. Die energetische Situation von 6-DMAPd im relevanten Spektralbereich ist in 4.3 schematisch dargestellt. S_L wurde über zeitabhängige Dichte-Funktional-Rechnungen mit dem S_8 Zustand identifiziert, der weniger polar ist als der S_1 [Sva06] und daher während der Solvation weniger stark abgesenkt wird. Die K-Bande hingegen weist keine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit auf, da der S_K Zustand ähnlich polar wie der S_L ist und so während der Solvation in ähnlichem Maße wie der S_1 stabilisiert wird.

Abb. 4.3: Energieschema von 6-DMAPd gegen die Reaktionskoordinate der Solvation, die für dieses System als einzig relevante für die Primärdynamik angesehen werden kann. Durch die Stabilisierung des angeregten Ladungstransferzustandes S_1 in polarer Umgebung wird die Übergangsenergie zum weniger polaren Zustand S_L vergrößert; dies äußert sich in einer Verschiebung der entsprechenden transienten Absorptionsbande L zu kurzen Wellenlängen während der Solvation. Das Ausmaß der Verschiebung entspricht dem Solvationsvermögen des Systems gelöstes Molekül und Lösungsmittel (EA = Ethylacetat, ACN = Acetonitril). Hier ist in erster Linie die Dipol-Dipol Wechselwirkung sowie in protischer Umgebung die Austauschkraft über Wasserstoffbrückenbindungen bestimmend.



Die Solvationsdynamik von 6-DMAPd in einem bestimmten Lösungsmittel äußert sich also in einer spektralen Verschiebung der L-Bande zu kürzeren Wellenlängen und kann im sichtbaren Spektralbereich verfolgt werden. 6-DMAPd wurde dazu am äußersten langwel-

ligen Rand seiner ersten Absorptionsbande bei 386 nm angeregt um so die Prozesse intra- und intermolekularer Umverteilung von Schwingungsenergie zu minimieren. Da für den solvationsgetriebenen ET in CVL die diffusive, langsamere Komponente der Solvation ausschlaggebend ist (siehe nächstes Kapitel), wurde hier nicht mit höchster Zeitauflösung eines Zwei-Farben Experimentes gearbeitet, sondern auf eine eindeutige Identifizierung der Solvation über die spektrale Signatur Wert gelegt. Die Zeitauflösung der kinetischen Messungen betrug bei 450 nm typischerweise 200 fs und bei 580 nm 270 fs.

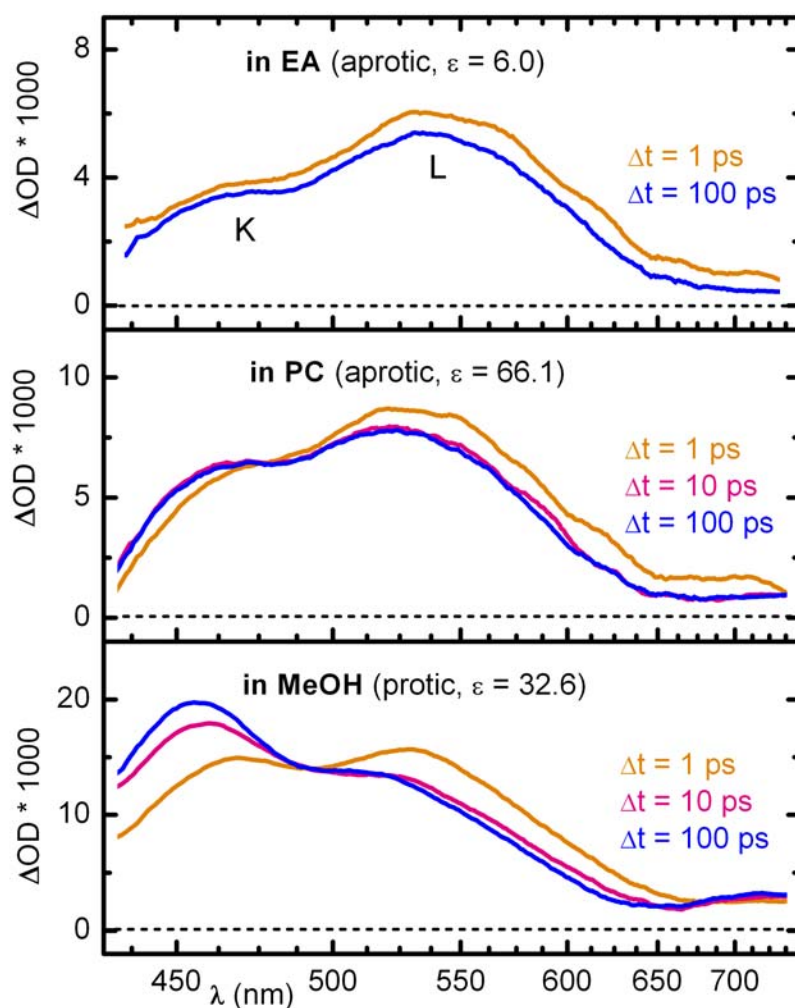


Abb. 4.4: Transiente Absorptionsspektren von 6-DMAPd zu verschiedenen Verzögerungszeiten Δt in den aprotischen Lösungsmitteln Ethylacetat (EA), Propylencarbonat (PC) und dem protischen Methanol (MeOH). Die Permittivität ϵ des Lösungsmittels ist jeweils in Klammern angegeben. Das Verschieben der L-Bande gibt den Solvationsprozess wieder.

Die transienten Spektren zeigen, wie das Ausmaß der spektralen Verschiebung aber auch die Geschwindigkeit vom Lösungsmittel abhängen (siehe Abbildung 4.4). In Ethyl-

acetat, einem schwach polaren ($\epsilon = 6,0$), aprotischen Lösungsmittel, sind die Solvationseffekte entsprechend gering. Die Entwicklung der transienten Spektren ist bestimmt von der Deaktivierung des angeregten Zustandes über physikalische Prozesse auf der ns-Zeitskala, es gibt keinerlei Hinweise auf eine strukturelle Reorganisation des Moleküls. Mit steigendem Solvationsvermögen des Lösungsmittels wird die spektrale Verlagerung signifikant und äußert sich in der zeitabhängigen Blauverschiebung der L-Bande. Der equilibrierte Zustand wird für die untersuchten aprotischen Lösungsmittel innerhalb von 20 ps erreicht, in protischer Umgebung dauern langreichweitige Reorganisationen um bis zu eine Größenordnung länger. Das energetische Niveau des S_1 von 6-DMAPd erfährt in den protischen Lösungsmitteln Methanol (MeOH) und Propanol (PrOH) die stärkste Absenkung, d.h. die stärkste Blauverschiebung, gefolgt von den Werten in Propylencarbonat (PC), Acetonitril (MeCN), Dimethylsulfoxid (DMSO) und schließlich Ethylacetat (EA) in Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten Solvationsvermögen dieser Lösungsmittel (siehe unter anderem [Rei94]).

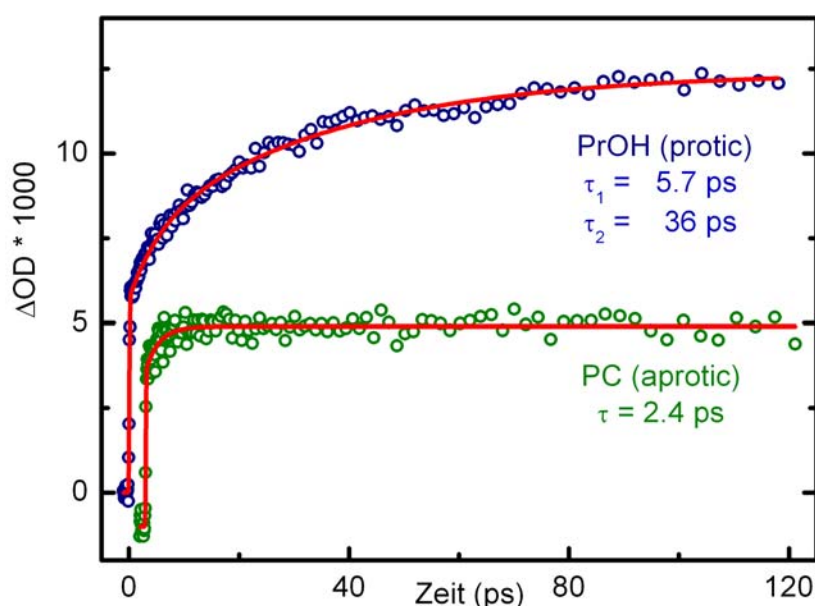


Abb. 4.5: Diffusive Solvationsdynamik von 6-DMAPd in Propylencarbonat (PC) und Propanol (PrOH) abgefragt bei 450 nm. Der equilibrierte Zustand wird bei Raumtemperatur innerhalb von 100 ps erreicht, wobei das Maß der Stabilisierung und die Geschwindigkeit stark vom Lösungsmittel abhängen.

Die entsprechende Dynamik wurde in der langwelligen und kurzwelligen Flanke der L-Bande als Absorptionsabnahme bzw. –anstieg bestimmt. Die Zerfalls- beziehungsweise Anstiegszeiten der an die Messkurven angepassten exponentiellen Fitfunktionen sind im jeweiligen Lösungsmittel miteinander korreliert und können im Rahmen der Messgenauigkeit mit derselben Zeitkonstante beschrieben werden. Zur hochpräzisen Bestimmung der

Solvationszeiten sollte – ähnlich wie bei der Bestimmung der Solvationsdynamik über zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung [Hor95] – das zeitliche Schieben der Absorptionsbande verfolgt werden. Da hier der Vergleich von 6-DMAPd mit CVL im Vordergrund stand wurden die Kinetiken beider Moleküle jeweils bei identischen Wellenlängen abgefragt. Für einige Lösungsmittel werden die besten Ergebnisse mit multiexponentiellen Fitfunktionen erzielt. Diese komplexe Antwort der diffusiven Solvation mit Komponenten, die sich oft über mehrere Größenordnungen erstrecken, ist gerade für protische Lösungsmittel typisch. Sie kommt über langreichweitige Reorganisation des Wasserstoffbrückennetzwerkes zu Stande. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und auch zum gelösten Moleküle sind so - trotz geringerer dielektrischer Konstante als in MeCN, DMSO und PC - auch für das höhere Solvationsvermögen von MeOH und PrOH verantwortlich. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 6-DMAPd und den Alkoholen bilden sich zu den Sauerstoffmolekülen aus, dem Elektron-Akzeptor des Ladungstransfers.

Diese Wasserstoffbrückenbindungen führen sicherlich zu einer Schwächung der umliegenden Bindungen und vor allem der C-O-Bindung. Einen Hinweis auf drastische strukturelle Änderungen, wie sie ein Bindungsbruch und die damit einhergehende strukturelle und elektronische Reorganisation mit sich bringen würden, liefern die zeitaufgelösten Daten nach Anregung mit minimierter Exzessenergie allerdings nicht.

In Tabelle 4.1 sind die ermittelten Zeitkonstanten zusammen mit aus Referenz [Mar93] und [Hor95] bekannten Solvationszeiten von Coumarin 152 und 153 aufgelistet, wobei insbesondere Coumarin 152 mit 6-DMAPd hinsichtlich seiner Größe, Struktur und den Dipolmomenten im Grund- und angeregten Zustand zu vergleichen ist. Die angegebenen Literaturwerte sind gewichtete Mittelwerte der oft multiexponentiellen Solvationsanteile. Sie stellen ein Maß dar für die Dauer des gesamten Solvationsprozesses. Zum Vergleich einzelner Komponenten der Solvationsdynamik wird auf die angegebenen Referenzen verwiesen. In [Hor95] wird versucht bei einer Zeitauflösung von 120 fs über Berechnung der Emissionsspektren direkt nach Anregung auch die Anteile der inertialen Solvation zu erfassen. Die geringfügigen Diskrepanzen der Zeitkonstanten können auf molekülspezifische Wechselwirkungen zurückzuführen sein, aber auch auf durch die verschiedenen Zeitauflösungen bedingte unterschiedliche Gewichtung der schnellen und langsamen Solvationsanteile. Hier soll festgehalten werden, dass die über transiente Absorption bestimmte Solvationsdynamik von 6-DMAPd ähnlich verläuft wie die von bereits etablierten Solvationssonden.

Tabelle 4.1: Solvationsvermögen und –dynamik einiger Lösungsmittel. Angegeben werden das normierte Solvationsvermögen $E_{\text{Solv}}^{\text{N}}$ des Lösungsmittels [Rei94], die für 6-DMAPd berechnete Solvationsenergie E_{Solv} sowie die Zeitkonstanten der experimentell bestimmten Solvationsdynamik im Vergleich mit Literaturwerten $\langle\tau_{\text{solv.}}\rangle$ der Solvationsdynamik von Coumarin 153 und 152 ([Hor95, Mar93]):

Lösungs- Mittel	$E^{\text{N}}_{\text{Solv}} \text{ } ^1)$	6-DMAPd			$\langle \tau_{\text{solv.}} \rangle$		
		$E_{\text{Solv}} / \text{cm}^{-1}$	$\tau_i / \text{ps} \text{ } (A_i)$			C153	C152
EA	0.228	4760	$\sim 1 \text{ } (1.00)$			-	-
MeCN	0.460	5930	0.65 (1.00)			0.26	0.52
DMSO	0.444	5980	1.75 (0.62)	6.80 (0.38)		2.0	1.2
PC	0.472	6040	2.20 (1.00)			2.0	2.4
PrOH	0.617	7900 ²⁾	5.70 (0.28)	36.0 (0.71)		26	-
MeOH	0.762	9750 ²⁾	0.3 (0.12)	2.4 (0.38)	23 (0.50)	5.0	6.21

¹⁾ gegenüber Wasser und Tetramethylsilan normiertes Solvationsvermögen, bestimmt über die solvatochrome Absorption eines Betain-Farbstoffmoleküls; aus Reichardts Datenbank „*Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*“ [Rei94].

²⁾ Da Formel F4.1 die Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindung vernachlässigt wurden die Solvationsenergien in Alkoholen ausgehend von PC über ihr normiertes Solvationsvermögen $E_{\text{Solv}}^{\text{N}}$ skaliert.

Eine Tabelle mit weiteren Eigenschaften von in dieser oder in zitierten Arbeiten relevanten Lösungsmitteln findet sich im Anhang auf Seite 204. Die Solvationsenergie E_{Solv} des ersten angeregten Zustandes von 6-DMAPd in den angegebenen Lösungsmitteln wurde abgeschätzt als Energie eines Dipols in Onsager's Reaktionsfeld [Ons36]:

$$(F4.1) \quad E_{\text{Solv}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}^2}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

mit den Lösungsmittelparametern ϵ = Dielektrizitätskonstante oder Permittivität, n = Brechungsindex; das Dipolmoment des angeregten Zustandes und der Onsagerradius a von 6-DMAPd sind aus Referenz [Kar04] entnommen. Diese Gleichung geht von einem Punkte-Dipol in einer sphärischen Kavität im Sinne der dielektrischen Kontinuumstheorie aus [Lip55, McR57, Ons36] und berücksichtigt daher nicht molekülspezifische Wechselwirkungen sowie die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls.

Die Untersuchungen an 6-DMAPd in den 6 protischen und aprotischen Lösungsmitteln machen die zwei wesentlichen Aspekte der Solvation deutlich: Einerseits das Solvationsvermögen des Systems gelöstes Molekül und Lösungsumgebung, das die energetischen Verhältnisse im equilibrierten Zustand bestimmt. Andererseits die Solvationsdynamik auf dem Weg zu diesem Equilibrium, mit verschiedenen zeitlich mehr oder weniger deutlich getrennten Prozessen, die unterschiedlich hohe Beiträge zur Stabilisierung liefern. Die Solvationszeiten der verschiedenen Lösungsmittel überspannen dabei mehrere Größenordnungen, vom 100 fs- (für Acetonitril) bis zum 100 ps-Regime (für stark viskose Lösungsmittel). Der energetische wie der dynamische Aspekt können im Zusammenspiel die Reaktivität entscheidend beeinflussen, wie im Folgenden und in Kapitel 6 gezeigt wird.

4.2 Solvationsgetriebener Ladungstransfer in Kristall-Violett-Lakton

Die molekularen Systeme, die bisher zum Studium eines über die dynamische Solvation kontrollierten ET herangezogen wurden, erreichen das ladungsseparierte Produkt auch in unpolarer Umgebung (Bianthryl-Derivate in [Kan88, Tom91a, Tom91b]) beziehungsweise können nicht unter vergleichbaren Voraussetzungen über einen weiten Polaritätsbereich (von unpolar wie Hexan zu stark polar wie Acetonitril oder Methanol) untersucht werden (Acridinium-Derivate in [Hor99], Anthryl-Derivat in [Sal04]). Die Donor- und Akzeptor Einheit sind in diesen Molekülen flexibel miteinander verbunden und entsprechend werden die experimentellen Befunde häufig im Bild eines *twisted intramolecular charge transfer* (TICT) interpretiert. Die mit dem ET identifizierten Zeiten sind lösungsmittelabhängig, dabei jedoch zum Teil deutlich größer oder kleiner als die bekannten (longitudinalen) Solvationszeiten des jeweiligen Lösungsmittels. Der Einfluss der Lösungsmittelumgebung ist in diesen Systemen offenkundig, die notwendige intramolekulare Reorganisation während des ET ist aber wohl zumindest in ähnlicher Größenordnung wie die des Lösungsmittels.

Die Verhältnisse von CVL sind vor diesem Hintergrund eindeutiger. Die Photophysik dieses Derivats der Familie der Triarylmethan Laktone ist von J. Karpiuk ausführlich mit Methoden der Dauerstrich- und Laser-Flash Spektroskopie untersucht worden [Kar04]. Die Absorption von CVL setzt sich additiv aus den Beiträgen der strukturellen Untereinheiten 6-DMAPd und MGL zusammen (siehe Abbildung 4.6). Auch die Charakteristik nach Lichtanregung wird - in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels - geprägt von der Photophysik der Untereinheiten: Für unpolare Lösungsmittel konnte der 6-DMAPd-Anteil als alleinig verantwortlich für die Emission und transiente Absorption (gemessen auf der Nanosekunden-Skala) von CVL ausgemacht werden. Ab einer Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon = 8,9$ (entspricht dem Wert von Dichlormethan) treten neben den Signaturen von 6-DMAPd auch die von MGL auf, wobei mit ansteigender Polarität die Beiträge des letzteren dominant werden. Dies äußert sich in einer dualen Fluoreszenz von CVL in Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polarität.

Die zwei emittierenden Zustände wurden mit dem direkt über die optische Anregung aktivierten Ladungstransferzustand auf der 6-DMAPd Struktur beziehungsweise dem Radikal-Ionenpaar der MGL Struktur identifiziert. Die Photophysik dieser beiden Moleküle wurde inklusive ihrer Primärdynamik aufgeklärt (siehe vorhergehendes Kapitel 4.1 und [Kar05] für 6-DMAPd und [Biz04, Kar03] für MGL). So kommt das Radikal-Ionenpaar in MGL durch ultraschnellen ET von einer der Dimethylanilingruppen zur Elektronakzeptierenden Sauerstoffgruppe der Phtalid Einheit zu Stande; dieser Prozess benötigt

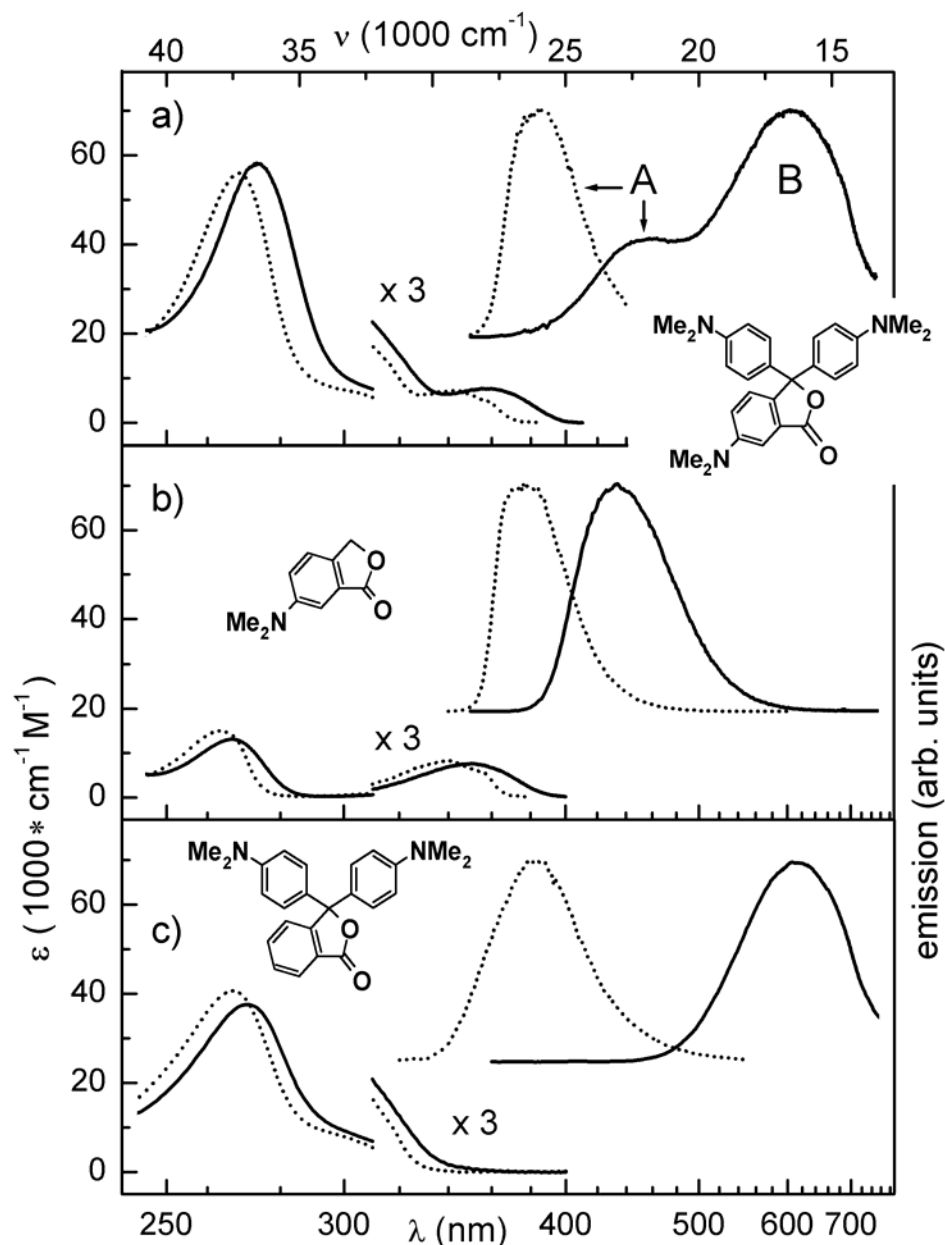


Abb. 4.6: Dauerstrichabsorption und –emission von a) CVL, b) 6-DMAPd und c) MGL in MeCN (durchgezogene Linie) und n-Hexan (gepunktete Linie). Die Emissionsspektren wurden bei Anregung in der niedrigsten Absorptionsbande aufgenommen ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$ für CVL und 6-DMAPd, $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ für MGL). Die duale Fluoreszenz von CVL in MeCN mit den Banden A und B setzt sich aus der Fluoreszenz von 6-DMAPd und MGL zusammen.

keine Unterstützung der polaren Solvation und ist im 100 fs Bereich abgeschlossen. Die hohe Geschwindigkeit deutet auf eine hochfrequente Schwingungsmoden hin, die für eine starke Kopplung zwischen Donor und Akzeptor sorgt und so den ET vorantreibt [Biz04].

In Anlehnung an ihren Ladungstransfercharakter werden die beiden ladungsseparierten Zustände auf der CVL Struktur mit CT_A beziehungsweise CT_B (*C*harge *T*ransfer) bezeichnet. Ihre Dipolmomente wurden über die jeweilige von der Lösungsmittelpolarität abhängigen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenzmaxima bestimmt: Für CT_A wurde mit 10,7 D ein Wert ermittelt, der dem von 6-DMAPd ($\mu_e = 9,7$ D) sehr ähnlich ist. Analoges gilt für den CT_B mit einem Wert von 25,2 D an Stelle von 25,0 D für MGL. Wie die ns-Messungen zur physikalischen Deaktivierung zeigen, stehen diese beiden Zustände in einem chemischen Gleichgewicht.

Die Konstellation von CVL ist geeignet für das Studium eines ET, der allein von der dynamischen Solvation kontrolliert wird: Das Produkt des ET, der CT_B , ist nach Anregung des niedrigsten optischen Übergangs zum CT_A ohne polare Solvation bei Raumtemperatur nicht zugänglich. Der intramolekulare Beitrag am ET ist höchst effizient wie im Falle des strukturell verwandten MGL, da von einer ebenso starken vibronischen Kopplung von Donor und Akzeptor über das zentrale sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ausgegangen werden kann. Darüber hinaus wurden in aprotischer Umgebung keinerlei Hinweise auf signifikante strukturelle Konformationsänderung gefunden. Das System ist im chemischen Sinne nicht reaktiv, die Deaktivierung erfolgt über Ladungsrekombination. Der ET führt also lediglich zur Änderung der elektronischen Konstellation ohne Folgereaktionen, die die Datenauswertung und Interpretation erschweren könnten.

Transiente fs-ps Absorption von CVL in aprotischer, polarer Umgebung

Die Primärdynamik von CVL wurde bei 386 nm über Anregung der 6-DMAPd Einheit ($=CT_A$) ausgelöst. Die Exzessenergie wurde also auch hier minimiert, um die Beiträge der Relaxation angeregter Schwingungsmoden (*intramolecular vibrational redistribution* / *IVR*, *vibrational cooling*) zu reduzieren. Auch ansonsten wurde die Photophysik von CVL unter gleichen Bedingungen wie die von 6-DMAPd mit der Methode der spektral aufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie untersucht. Dabei wurde ein weiterer Bereich der Lösungsmittelpolarität (von $\epsilon = 6,0$ für EA bis $\epsilon = 66,1$ für PC) abgedeckt. Eine solche lösungsmittelabhängige Studie ist für CVL mit zeitaufgelösten Fluoreszenzmethoden zumindest nicht bei konstant hoher Messgenauigkeit möglich, da die Fluoreszenzausbeuten dieses Systems mit zunehmender Polarität auf den sub-Promille Bereich abfallen [Kar04] (Erklärung siehe unten).

In den 6 untersuchten Lösungsmitteln Ethylacetat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat, Propanol und Methanol können die transienten Spektren nach 1 ps über Vergleich mit 6-DMAPd dem CT_A zugeordnet werden. Wie erwartet wird also bei langweilliger Anregung in den S_1 von CVL der CT_A bevölkert. Die weitere spektrale Entwicklung ist stark lösungsmittelabhängig. So gibt es in dem schwach polaren EA mit geringem

Solvationsvermögen keine signifikanten Anzeichen für ein Entstehen des CT_B . In den Lösungsmitteln mittlerer beziehungsweise hoher Polarität ist die transiente Absorption von CVL im Gegensatz zu 6-DMAPd drastischen Änderungen unterworfen. Die Signatur des CT_A bildet sich auf der ps-Skala zurück (siehe Abbildung 4.7 für PC und Anhang 3 für weitere Beispiele): Die Abnahme der Absorption über 500 nm sowie die Zunahme mit Maximum um 470 nm kann weder in Form und Amplitude allein mit der Solvation des CT_A erklärt werden. Die sich gleichzeitig herausbildende spektrale Signatur stimmt mit den von Nanosekunden Messungen bekannten Spektren überein und entspricht der Absorption des Dimethylanilin-Radikalkations [Shi78]. Ähnliche Spektren ergeben sich nach Photoanregung von MGL [Biz04] (transiente Spektren von MGL siehe Anhang C I). Diese spektrale Entwicklung gibt also die Photodynamik zum CT_B nach Anregung des CT_A wieder und beinhaltet somit den intramolekularen ET von CVL.

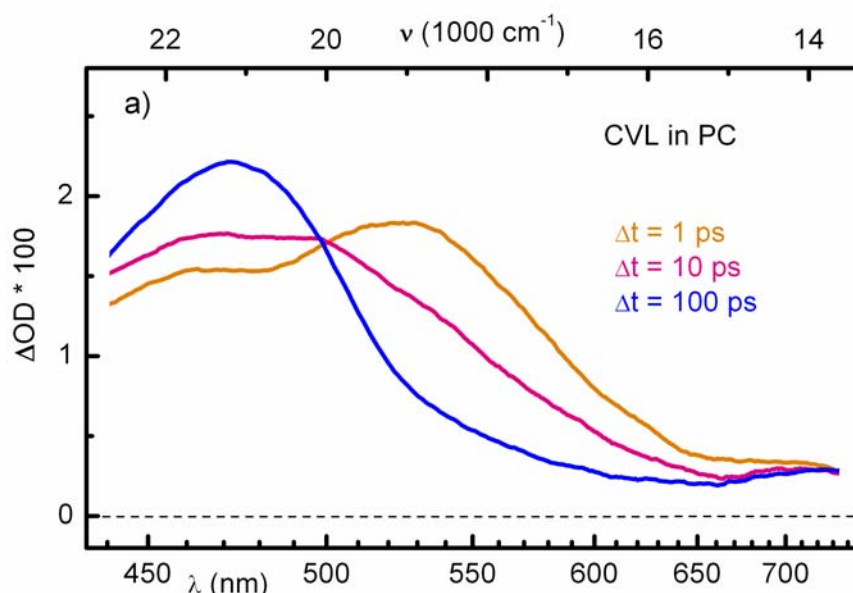


Abb. 4.7: Photoinduzierte Absorptionsänderung von CVL in PC zu verschiedenen Verzögerungszeiten Δt . Die spektrale Entwicklung mit den typischen Signaturen von CT_A (nach 1 ps) und CT_B (nach 100 ps) spiegelt den intramolekularen ET wieder.

Der wohl definierte isobestische Punkt in aprotischer Umgebung, der abhängig vom Lösungsmittel um wenige Nanometer bei 500 nm variiert, ist dabei ein deutlicher Hinweis, dass der CT_B direkt aus dem CT_A und ohne konkurrierende Nebenprodukte entsteht. Er zeigt auch, dass der spektrale Anteil der Solvation des CT_A im Verhältnis zum Populationstransfer geringen Anteil am Absorptionssignal hat. Um diesen Populationstransfer zeitlich aufzulösen wurde die Kinetik im Spektralbereich der Absorptionsabnahme des CT_A über 530 nm und in der entstehenden Bande des CT_B im Blauen aufgenommen (siehe Abbildung 4.8 für PC und Anhang 3 für weitere Beispiele).

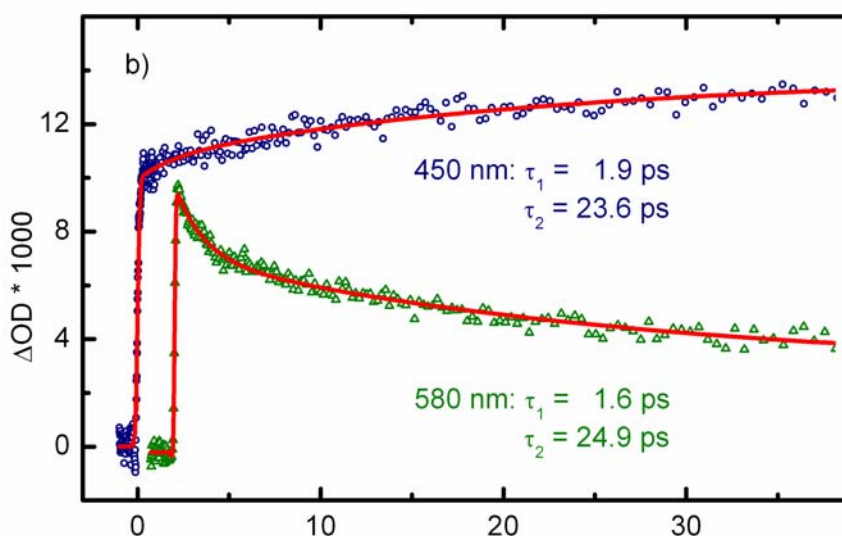


Abb. 4.8: Kinetik der Absorptionsänderung von CVL in PC während der ET-Reaktion aufgenommen im Bereich der Absorptionsabnahme des CT_A (bei 580 nm) sowie der Absorptionszunahme des CT_B (bei 450 nm). In beiden Bereichen kann das zeitliche Verhalten am besten biexponentiell angepasst werden (rote Kurven). Die Deaktivierung der angeregten Zustände erfolgt deutlich getrennt vom Populationstransfer $CT_A - CT_B$ auf der ns-Skala.

In den polaren aprotischen Lösungsmitteln stimmen die Ergebnisse der Anpassungsroutinen an die experimentell ermittelten Kinetiken von Absorptionsabnahme gut mit denen der Absorptionszunahme überein. Das biexponentielle Verhalten weist darauf hin, dass der Populationstransfer von einem komplexen Mechanismus kontrolliert wird. Wie im Folgenden gezeigt wird, sind dabei Solvationsdynamik und –vermögen ausschlaggebend.

Die Anregung von CVL in den CT_A Zustand führt zu einer instantanen Änderung der Ladungsverteilung mit einem vergrößerten Dipolmoment, das von der Dimethylaminogruppe zur Sauerstoffgruppe gerichtet ist. Die dadurch ausgelöste Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle ist auch für den CT_B Zustand günstig: Der Dipol des CT_B „teilt“ sich mit dem CT_A den negativen Pol auf der Sauerstoffgruppe. Da das CT_B -Dipolmoment deutlich größer ist, wird der CT_B stärker abgesenkt, so dass in ausreichend polarer Umgebung die energetischen Niveaus der beiden Zustände sich annähern und schließlich invertieren. In einem ersten Schritt wird der CT_B also über Solvation energetisch zugänglich. Die Kinetik ist daher anfangs korreliert mit der Solvation, gibt aber nicht direkt die Solvationsdynamik wieder. Die weitere Relaxation des Systems verschiebt das chemische Gleichgewicht zwischen den Populationen CT_A und CT_B zu Gunsten des letzteren. Für die Dynamik dieses Vorgangs ist ausschlaggebend wie schnell und wie stark der CT_B

relativ zum CT_A über die Solvation abgesenkt wird. Ist die Solvation abgeschlossen und CVL im thermodynamischen Equilibrium mit der Umgebung, etabliert sich die finale Produktverteilung zwischen CT_A und CT_B .

Vergleich mit einer Simulation der von der Solvation bestimmten Energetik

Ein quantitativer Vergleich der Dynamik des Populationstransfers mit dem zeitlichen Verhalten der Solvation macht deren dominanten Charakter deutlich. Dazu werden in Tabelle 4.2 verschiedene für das System CVL / Lösungsmittel relevante Parameter angegeben. In DMSO und PC ist die erste Zeitkonstante vergleichbar mit der gemessenen (ersten) Solvationszeit von 6-DMAPd, die Werte sind aber jeweils etwas kleiner ($\sim 80\%$, vergleiche mit Tabelle 4.1). Offensichtlich wurde in dieser Zeit die freie Energie des CT_B soweit verringert, dass er vom CT_A aus zugänglich wird. Diese Aussage kann überprüft werden, da mit den zur Verfügung stehenden Informationen die Funktion des energetischen Abstandes CT_B zu CT_A in Abhängigkeit der Zeit hergeleitet werden kann. So kann dank der Erkenntnisse der Dauerstrich-Charakterisierung von CVL in verschiedenen Lösungsmitteln und den zu berechnenden Solvationsenergien die Energielücke zwischen CT_B und CT_A vor der Solvation bestimmt werden: Der Übergang von einfacher zu dualer Fluoreszenz von CVL erfolgt zwischen den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Dichlormethan (DCM). In DCM reicht die Solvationsenergie des CT_B also aus, um die ursprüngliche Energielücke und die Solvationsenergie des CT_A auszugleichen. Die beiden elektronischen Zustände können in diesem Lösungsmittel als nahezu entartet angenommen werden. Die energetische Situation ist in Abbildung 4.13 am Ende des Kapitels (in den Schemata I) und II)) veranschaulicht. Die Solvationsenergien können wie in den anderen aprotischen Lösungsmitteln über die bekannten Dipolmomente der ladungsseparierten Zustände abgeschätzt werden (siehe Gleichung F4.1). Die Energiedifferenz dieser Solvationsenergien von CT_B und CT_A abzüglich der anfänglichen Energielücke entspricht deren energetischem Abstand nach Solvation. In Tetrahydrofuran reicht der Wert von 1640 cm^{-1} noch nicht aus um den CT_B (thermodynamisch stabil) zu bevölkern, in Dichlormethan mit einem Wert von 1690 cm^{-1} ist das Gleichgewicht bereits etwas zu Gunsten des CT_B verschoben. Die Energielücke CT_B zu CT_A (ΔE_{B-A}) in Vakuum wird daher zu 1660 cm^{-1} abgeschätzt.

Lösungs- Mittel	ΔE_S (cm ⁻¹)	$\frac{\Delta E_{B-A}}{\Delta E_S}$	τ_1 (ps)	$\frac{\Delta E_S(\tau_1)}{\Delta E_S}$	τ_2 (ps)	τ_3 (ns)
MeCN	1930	0.86	<0.3	<0.86	7.4	1.4 [*]
DMSO	1960	0.85	1.4	0.80	13.5	~1
PC	1970	0.84	1.8	0.84	24.3	~1
PrOH	2580	0.64	~7	~0.63	~120	<0.4 [*]
MeOH	3180	0.52	~1	~0.62	~40	<0.3 [*]

Tabelle 4.2: Zur Photodynamik von CVL in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Werte τ_i sind die Zeitkonstanten der multiexponentiellen Anpassungskurven an die experimentell bestimmten Kinetiken; τ_1 und τ_2 werden mit der Konversion von CT_A zu CT_B identifiziert, τ_3 entspricht der physikalischen Deaktivierung der angeregten Zustände (Werte aus Referenz [Kar04] sind mit ^{*} gekennzeichnet). ΔE_S bezeichnet die Differenz der Solvatationsenergien von CT_B und CT_A, die mit Gleichung F4.1 berechnet wurden. Dieser Wert wird mit der ebenfalls berechneten Energielücke ΔE_{B-A} zwischen CT_B und CT_A (= 1660 cm⁻¹) in Verhältnis gesetzt; der Quotient gibt an, nach welchem Anteil der Solvation der CT_B theoretisch auf das energetische Niveau des CT_A abgesenkt ist. Über eine Simulation der Solvation kann dieser Anteil zur Zeit τ_1 bestimmt werden ($\Delta E_S(\tau_1)/\Delta E_S$) (siehe Text und Abbildung 4.9).

Die Solvatationsdynamik ist auf die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen, während sich die elektronische Polarisation auf der Zeitskala des optischen Übergangs einstellt. Der energetische Abstand am Zeitnullpunkt ergibt sich daher aus der Energielücke im Vakuum abzüglich des elektronischen Anteils der Solvation $\Delta E_{S,el}$:

$$(F4.2) \quad \Delta E_{B-A}(0) = \Delta E_{B-A} - \Delta E_{S,el} = \Delta E_{B-A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{\mu}_B^2}{a_B^3} - \frac{\vec{\mu}_A^2}{a_A^3} \right) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

mit dem jeweiligen Dipolmoment μ und dem Onsagerradius a der Zustände CT_A und CT_B sowie dem Brechungsindex des Lösungsmittels n . Der verbleibende Anteil der Solvatationsenergie, die Orientierungsrelaxation $\Delta E_{S,or} = \Delta E_S - \Delta E_{S,el}$, ist zeitabhängig. Wie die Ergebnisse von Kapitel 4.1 gezeigt haben, verhält sich 6-DMAPd und entsprechend der CT_A-Zustand von CVL hinsichtlich der Solvatationsdynamik ähnlich wie bekannte Solvationssonden. Die zeitliche Reorganisation des Lösungsmittels nach Anregung des CT_A von CVL darf also mit der Funktion der Lösungsmittelantwort aus [Hor95] angenähert werden. Diese multiexponentielle Anpassung an die experimentell bestimmte Solvatationsdynamik von Coumarin 153 beinhaltet auch die (approximierten) inertialen Anteile. Theoretische Untersuchungen zur Solvatationsdynamik in Alkoholen bestätigen die expe-

rimentellen Ergebnisse von Horng *et al.* in nahezu perfekter Übereinstimmung [Bis97]. Mit den exponentiellen Zeitkonstanten τ_i und den relativen Amplituden a_i der veröffentlichten Parameter für die Solvationsdynamik erhält man ein Maß für den energetischen Abstand von CT_B zu CT_A als Funktion der Zeit:

$$(F4.3) \quad \Delta E_{B-A}(t) = \Delta E_{B-A} - \Delta E_{S,el} - \Delta E_{S,or} \left(1 - \sum_i a_i \exp\left(-t/\tau_i\right) \right)$$

In Abbildung 4.9 wird diese Funktion für die Lösungsmittel PrOH, DMSO, PC, MeOH und MeCN dargestellt. Der Energieabstand kreuzt die Nulllinie in den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechend der experimentell beobachteten Reihenfolge der ersten Zeit-Komponente des ET. Die Abweichung der jeweiligen Werte ist gering. Eine perfekte Übereinstimmung wird nicht erwartet, da die energetischen Verhältnisse die Energiebarriere des ET und somit nur indirekt dessen Rate bestimmen. Ein entsprechendes Modell zur ET-Kinetik mit zeitabhängiger Rate wird weiter unten entwickelt. Hier sei festgehalten, dass das Verhältnis von Solvationsvermögen ΔE_S zur anfänglichen Bandlücke ΔE_{B-A} sowie die Zeit, in der die entsprechende Stabilisation erfolgt, ausschlaggebend sind für die effiziente Bevölkung des CT_B . Dies erklärt auch die Abweichung der Kinetik des vom Lösungsmittel kontrollierten ET von der Lösungsmitteldynamik und das Fehlen einer Systematik zwischen den Geschwindigkeiten dieser Prozesse innerhalb der Reihe der verschiedenen Lösungsmittel.

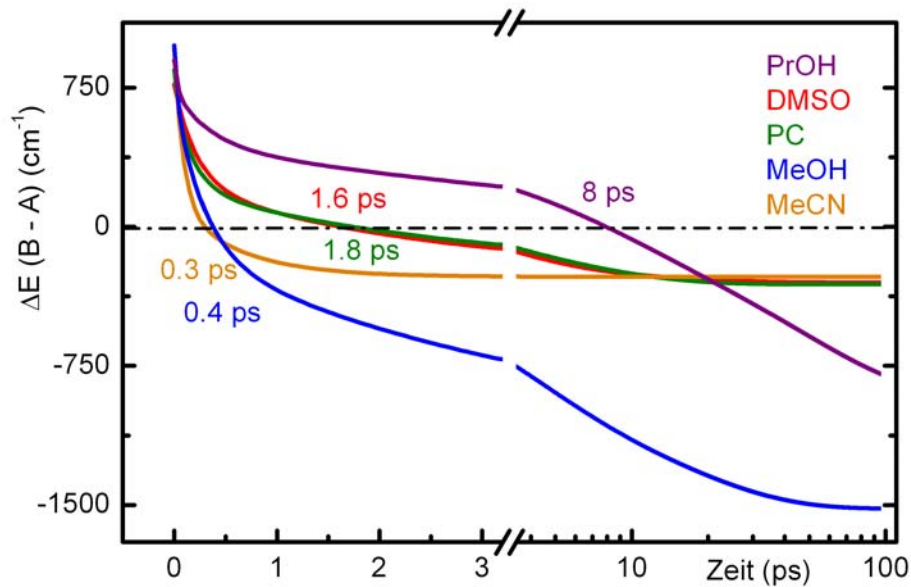


Abb. 4.9: Simulation der Zeitabhängigkeit des von der Solvation kontrollierten energetischen Abstandes $CT_B - CT_A$ gemäß F4.3. Zu den angegebenen Zeiten sind die beiden elektronischen Zustände auf gleichem energetischem Niveau.

Transiente fs- und ps-Absorption von CVL in aprotischer, polarer Umgebung

Auch in protischer Umgebung wird die Kinetik der Photokonversion von CT_A nach CT_B vom jeweiligen Solvationsvermögen und der Solvationsdynamik bestimmt. Ein Hinweis darauf, dass der ET vom Bruch der durch Wasserstoffbrücken geschwächten C-O Bindung begleitet wird, liefern die zeitaufgelösten Messungen nach Anregung mit minimierter Exzessenergie nicht. Das Produkt dieses Bindungsbruches wurde nach Anregung bei 337 nm über eine zusätzliche Bande bei ~ 590 nm in Propanol beobachtet [Kar04] und ähnelt stark der Absorption des planaren Kristall-Violett-Kations [Dux93]. Nach Anregung bei 386 nm sind die transienten Spektren hingegen ausschließlich von den charakteristischen Absorptionen des CT_A und CT_B und der Konversion zwischen den beiden geprägt (siehe Abbildung 4.10). Quantitative Aussagen können allerdings nicht mit ähnlich hoher Präzision wie in den aprotischen Lösungsmitteln getroffen werden, da der starke Beitrag der Solvationsdynamik gemäß des hohen Solvationsvermögens der protischen Lösungsmittel die Dynamik des Populationstransfers überlagert.

Die Kopplung des Populationstransfers an die Solvation als treibende Kraft wird in der zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren von CVL in den protischen Lösungsmitteln besonders deutlich: während sich in MeOH mit dem bekannten starken sub-ps Beitrag der Solvation die Signatur des Photoprodukts innerhalb von 5 ps herausgebildet hat, ist das entsprechende transiente Spektrum in PrOH mit der wesentlich langsameren Solvationsdynamik (vergleiche auch Abb. 4.9) noch von der Signatur des CT_A geprägt. Die Kinetik der Konversion zum CT_B kann bei 580 nm über den Populationszerfall des CT_A verfolgt werden, da in dieser spektralen Region die Amplitude der Solvation geringer als die des Populationszerfalls ist. Dies zeigt auch der Vergleich mit der Kinetik von 6-DMAPd (Abbildung 4.10 unten). Der primären Photokonversion werden so Zeitkonstanten von ~ 1 ps in MeOH und ~ 7 ps in PrOH zugeordnet. Die in den aprotischen Lösungsmitteln beobachtete zweite Zeitkonstante wird geprägt von den langsamen Anteilen der Lösungsmittelreorganisation sowie der bereits einsetzenden physikalischen Deaktivierung der angeregten Zustände, während der der ursprüngliche Grundzustand von CVL über Ladungsrekombination erreicht wird. So setzt sich in protischer Umgebung die Tendenz abnehmender Fluoreszenzausbeuten und -zerfallszeiten mit ansteigendem Solvationsvermögen fort [Kar04]. Die mit der Fluoreszenz konkurrierende strahlungslose Deaktivierung der angeregten elektronischen Zustände (*internal conversion*) kann für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden. Gemäß dem Energie-Bandlücke Gesetz nimmt die Rate der internen Konversion exponentiell mit abnehmender Energiedifferenz der beteiligten elektronischen Zustände zu [Eng70, Kle95, Sie67]; diese Energiedifferenz wird über die Solvation der stark polaren ladungsseparierten elektronisch angeregten Niveaus von CT_A und CT_B relativ zum Grundzustand von CVL bestimmt. Die geringe Fluoreszenzaus-

beute im Prozentbereich in einer Umgebung mittlerer Polarität wird daher in stark polarer Umgebung weiter um über eine Größenordnung reduziert.

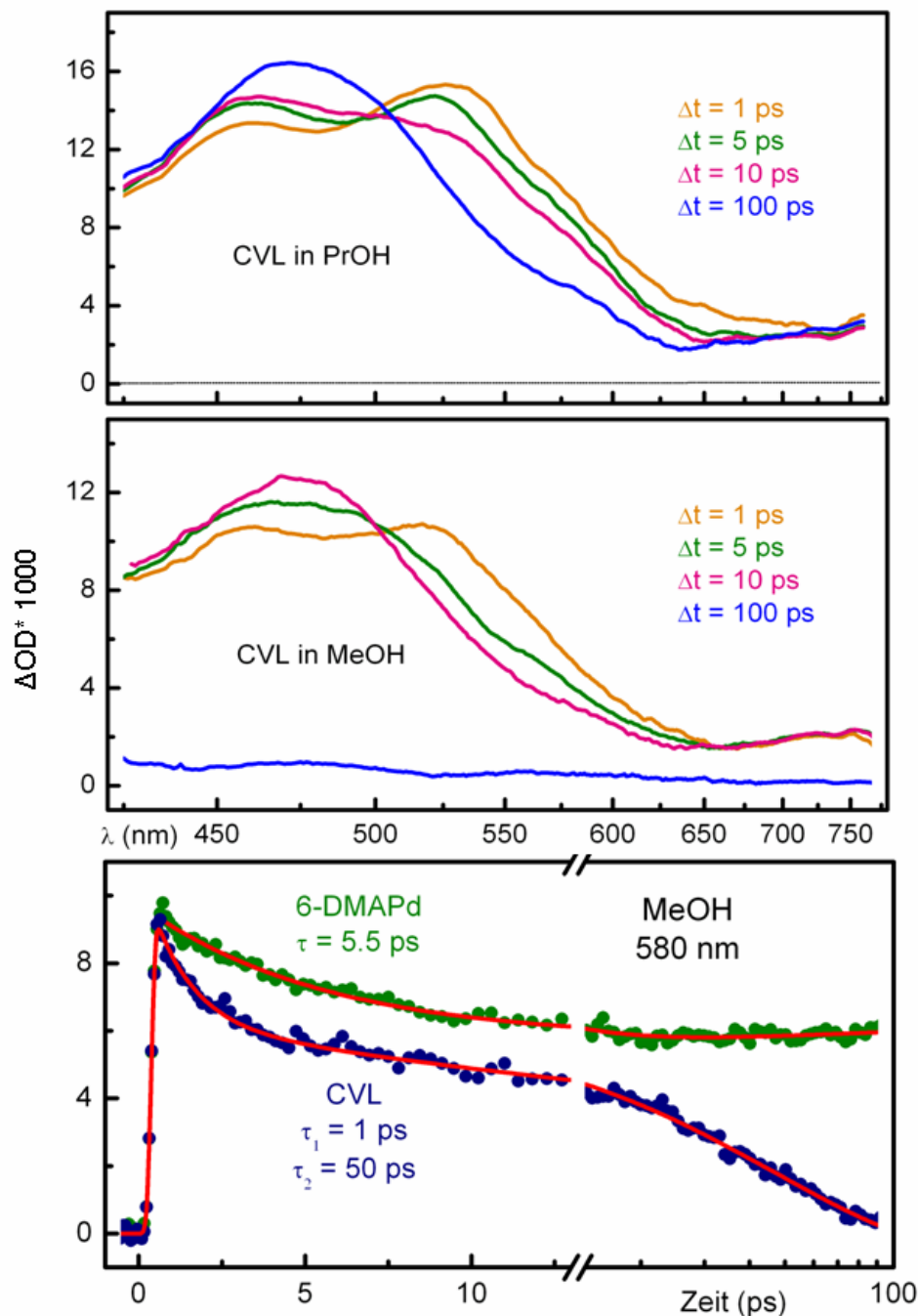


Abb. 4.10: Transiente Absorption von CVL in protischer Umgebung nach Anregung des CT_A . Wie in aprotischer Umgebung entspricht das finale Spektrum der Photokonversion dem CT_B (siehe $\Delta t = 100$ ps für PrOH, $\Delta t = 10$ ps für MeOH). Die Kinetik bei 580 nm (unten) mit $\tau_1 = 1$ ps in MeOH wird vor allem vom Populationszerfall des CT_A bestimmt, wie der Vergleich mit der Solvatationsdynamik von 6-DMAPd zeigt.

Modellierung des von der Solvation kontrollierten reversiblen ET

Solvationsdynamik beziehungsweise –vermögen der polaren Umgebung sind also an allen durch die Lichtanregung von CVL ausgelösten Prozessen maßgeblich beteiligt und entscheidend für Produktausbeuten und Lebensdauern der beteiligten Zustände. Die Kontrolle des Populationstransfers durch die Solvation wurde bisher qualitativ mit der Zeitabhängigkeit der energetischen Abstands $\Delta E_{B \rightarrow A}(t)$ von CT_B zu CT_A beschrieben. Eine Annäherung an die Problemstellung mit Hilfe eines Ratenmodells erlaubt eine quantitative Diskussion der experimentell bestimmten Kinetik von CVL.

Der Populationstransfer vom CT_A zu CT_B kann dabei grundsätzlich in der Terminologie der Marcus-Theorie beschrieben und diskutiert werden (siehe Kapitel 2). Die Rate von CT_A zu CT_B beziehungsweise für die inverse Reaktion ergibt sich so zu

$$(F4.4) \quad k_{A \rightarrow B} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{k_b T}\right) \quad (F4.5) \quad k_{B \rightarrow A} = A \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G^+ - \Delta G_0)}{k_b T}\right)$$

wobei die freie Energie der Aktivierung ΔG^+ über die bekannte Relation

$$(F4.6) \quad \Delta G^+(t) = \frac{\lambda}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G_0(t)}{\lambda}\right)^2$$

von der Reorganisationsenergie λ und der freien Enthalpie ΔG^0 abhängt. Letztere ist über die dynamische Solvation von CVL stark zeitabhängig: $\Delta G^0(t)$ entspricht dem energetischen Abstand $\Delta E_{B \rightarrow A}(t)$ von CT_B zu CT_A (Formel (F4.3) und Abb. 4.9). Entsprechend dieses dynamischen Charakters der energetischen Verhältnisse werden auch die Raten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Reaktion zeitabhängig. Die zeitliche Entwicklung der Population des Edukts [CT_A] bekommt folglich die Form

$$(F4.7) \quad \frac{d[CT_A]}{dt} = -k_{A \rightarrow B}(t) \cdot [CT_A] + k_{B \rightarrow A}(t) \cdot (1 - [CT_A])$$

Das entsprechende Integral wurde numerisch gelöst (mit GNU Octave 2.1.73); Parameter dieses Modells sind generell der präexponentielle Faktor A und die Temperatur T in (F4.4) und (F4.5) sowie die Reorganisationsenergie λ in (F4.6). Die Funktion $\Delta G^0(t)$ ist gemäß Gleichung (F4.3) über die berechneten Energiewerte und die jeweilige Lösungsmittelkorrelationsfunktion aus [Hor95] definiert. Der Parameter A wurde zu 10^{13} s^{-1} festgesetzt entsprechend der experimentell bestimmten ET-Rate von MGL und Phenolphthalein in verschiedenen Lösungsmitteln [Biz04]. Mit diesen Werten wurde das Modell über die verbleibenden Parameter λ und T an die experimentell bestimmte Kinetik der Populations-

abnahme des CT_A angepasst (siehe Anhang C II). Grundlage für die Simulation sind hier die im Bereich der Absorptionsabnahme des CT_A über 510 nm aufgenommenen Zeitkurven. Bei der Normierung der experimentell ermittelten Zeitkurven wurde die Produktverteilung nach der Solvation gemäß dem finalen ΔG^0 berücksichtigt (ebenfalls Anhang C II).

Unter der Annahme, dass die ET-Reaktion bei konstanter Raumtemperatur (200 cm⁻¹) stattfindet, geben die Simulationen in den fünf untersuchten Lösungsmitteln die Tendenz der experimentellen Messkurven und ihrer in Tabelle 4.2 dokumentierten Kinetiken wieder. Es können allerdings keine Werte von λ gefunden werden, für die die Abweichungen des Modells von den experimentellen Daten auf der Zeitskala der ersten 10 bis 20 ps nicht erheblich sind. In diesem Zeitbereich findet die intramolekulare Umverteilung der überschüssigen optischen Anregungsenergie (IVR) und das Thermalisieren eines „heißen“ Moleküls mit der Lösungsumgebung statt (*vibrational cooling*) [Kov01, Liu03, Str96]. Die vibronische Exzessenergie des optischen Übergangs ist direkt nach Anregung auf Grund der optischen Auswahlregeln an spezifische Schwingungsmoden (hauptsächlich) auf der 6-DMAPd-Einheit, dem CT_A von CVL, gebunden. Die Temperatur in für den ET relevanten Moden kann daher vom Wert einer statistischen Verteilung abweichen und signifikant erhöht sein. Die IVR führt zu einem in sich quasi-thermalisierten, heißen Molekül. Dieser Vorgang wird von der Natur des Lösungsmittels nicht signifikant beeinflusst und kann bereits von der Abgabe von Energie an benachbarte Lösungsmittelmoleküle begleitet werden. Ein Teil der ursprünglichen Exzessenergie von etwa 1000 cm⁻¹ bestimmt also die lokale Temperatur des Moleküls während des Populationstransfers. Die Dynamik des Abkühlens ist für polare Moleküle lösungsmittelabhängig und wird in der Literatur mit einem exponentiellen Verhalten beschrieben [Kov01, Liu03]. In Gleichung (F4.4) und (F4.5) muss daher die konstante Temperatur mit dem zeitabhängigen Ausdruck

$$(F4.8) \quad T(t) = RT + \Delta T \cdot \exp(-t/\tau_c)$$

ersetzt werden. Die freien Parameter λ und der Beitrag ΔT , um den die lokale Temperatur nach Lichtanregung erhöht ist, wurden nicht in einer automatisierten Fitroutine angepasst, sondern über die physikalischen Randbedingungen der Simulation: Die Simulation bei (konstanter) Raumtemperatur muss die Verhältnisse im equilibrierten Zustand, also zu langen Zeiten, korrekt wiedergeben. Mit dem auf diese Weise ermittelten λ wird ΔT auf die experimentelle Kinetik zu kurzen Zeiten hin optimiert. Diese zwei Schritte werden in Abbildung 4.11 für DMSO sowie im Anhang CII für PC und MeCN gezeigt.

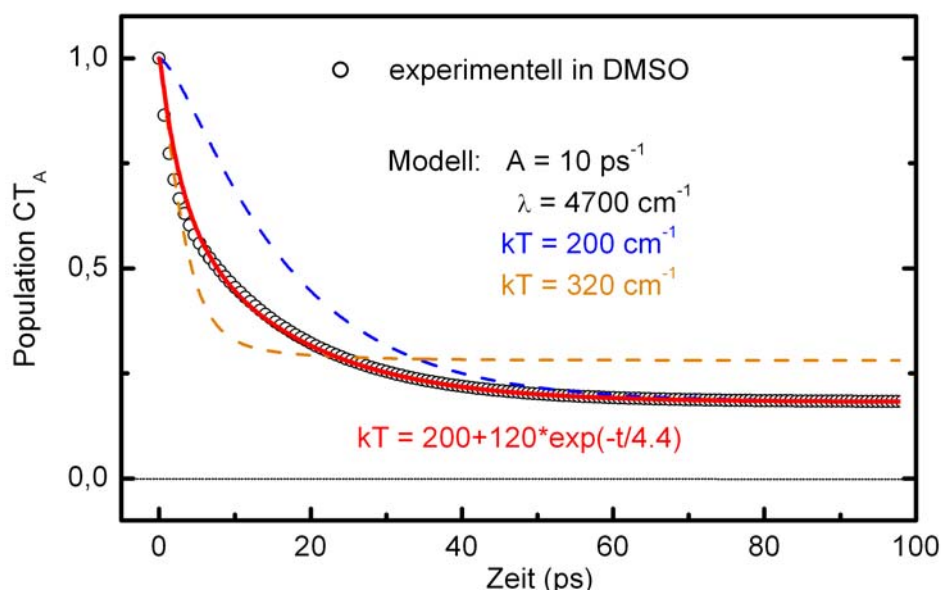


Abb. 4.11: Anpassung der Simulation des Populationszerfalls des CT_A an die experimentell bestimmte Kinetik über die Bestimmung der zwei freien Parameter λ (blaue Kurve) und ΔT (orange). Die rote Linie zeigt die finale Simulation der Population, in der die lokale Temperaturerhöhung ΔT exponentiell zerfällt; die Zeitkonstante für dieses Schwingungskühlen wurde der Literatur entnommen (siehe Text).

Die beiden Regime heißes Molekül und mit der Umgebung thermodynamisch equilibriertes werden schließlich miteinander über die Simulation mit zeitabhängiger Temperatur aus Gleichung (F4.8) verbunden. Die Zeitkonstante τ_C wurde aus der Referenz [Kov01] übernommen, in der Ernsting und Mitarbeiter die Dynamik des Abkühlens an zwei hoch polaren organischen Molekülen experimentell in verschiedenen Lösungsmitteln auflösen und in einem analytischen Modell beschreiben.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist bemerkenswert (siehe Anhang CII und Übersicht in Abbildung 4.12). Dies umso mehr, da 3 der 5 Parameter der Funktion $[CT_A]$ (λ , $\Delta G^0(t)$, A , ΔT , τ_C) als konstant mit Werten aus unabhängigen Experimenten definiert wurden, die die einzelnen Aspekte des Reaktionsmechanismus, den intramolekularen Beitrag (A), Solvationsdynamik und –vermögen ($\Delta G^0(t)$), und das Abkühlen des heißen Moleküls (τ_C), behandeln. Die initiale lokale Molekültemperatur, die sich durch ultraschnelle IVR einstellt, ist um einen Teil der Überschussenergie der optischen Anregung erhöht. Diese Überschussenergie beträgt $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ und verteilt sich auf einige niederfrequente Moden von CVL. Die hier ermittelten Werte von ΔkT liegen um 100 cm^{-1} . Bei der Vielzahl von (niederfrequenten) Schwingungsmoden in CVL und der relativ geringen Exzessenergie muss dieser Wert als obere Grenze der lokalen Tempera-

turerhöhung eines quasi-thermalisierten Moleküls gelten. In einigen Schwingungsmoden, die den ET vorantreiben, kann die Temperatur direkt nach Photoanregung und vor Abschluss der IVR gegenüber dieser Temperatur einer statistischen Verteilung erhöht sein. Dennoch können die hohen Werte für ΔT als Hinweis dafür gelten, dass in den experimentellen Zeitkurven auch Solvationsanteile enthalten sind, die zu einer künstlichen Beschleunigung des Populationszerfalls führen. Dieser Effekt kann vor allem innerhalb der ersten ps beitragen und so etwas zu hohe Anfangstemperaturen der Simulation zur Folge haben.

Ein besonders günstiger Spektralbereich, um den puren Populationstransfer aufzunehmen, liegt bei 470 nm. Hier ist der Anteil der Solvationsdynamik an der Absorptionsänderung vernachlässigbar (siehe transiente Spektren von 6-DMAPd) und zugleich der Anteil des Populationstransfers groß. In einer zweiten Messreihe wurde die Kinetik von CVL in MeCN und PC von Dipl. Physiker Uwe Megerle unter anderem bei dieser Wellenlänge nach Anregung bei 370 nm aufgenommen. Tatsächlich kann die entsprechende Populationskinetik mit einem ΔkT von 40 cm⁻¹ bei ansonsten identischen Simulationsparametern wieder gegeben werden (siehe Anhang 3).

Für den Beitrag des Lösungsmittels λ_O an der Reorganisationsenergie hat Marcus ausgehend vom dielektrischen Kontinuumsmodell folgende Beziehung für bimolekulare Reaktionen abgeleitet

$$(F4.9) \quad \lambda_O = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right) \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

in der Elektron-Donor und -Akzeptor als Kugeln mit Radius r_D und r_A beschrieben werden und r_{DA} den Abstand der beiden Kugelmittelpunkte zum Zeitpunkt des ET bezeichnet. Für die Radii des Donors Dimethylanilin und des Akzeptors 6-DMAPd wurde deren Onsageradii (~ 3 und $3,6 \text{ \AA}$) aus [Kar04] übernommen; in dieser Quelle wird für den Abstand der Zentren des CT_A und des Dimethylanilin ein Wert von $r_{DA} = 4,3 \text{ \AA}$ angegeben. Somit ergibt sich λ_O in dieser bimolekularen Näherung zu 4500 cm⁻¹ in MeCN, zu 3700 cm⁻¹ in DMSO und zu 4100 cm⁻¹ in PC. Der Vergleich dieser theoretischen Annäherung von λ_O mit den Lösungen λ der Simulation weist darauf hin, dass die Reorganisation während des ET in CVL zum Großteil durch das Lösungsmittel zu Stande kommt. Dies wird für einen von der Solvation kontrollierten ET erwartet.

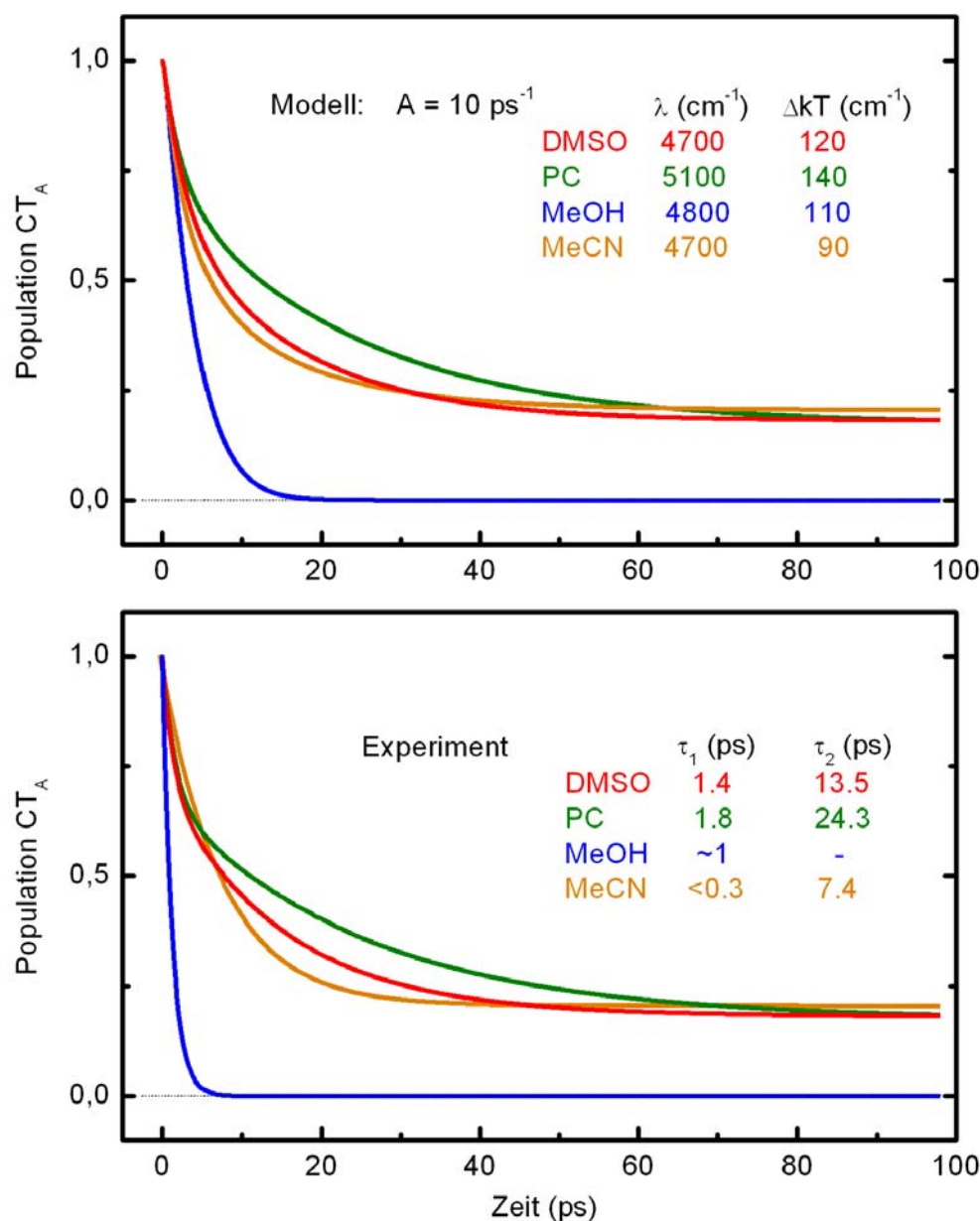
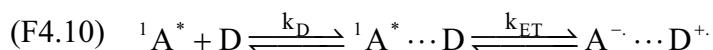


Abb. 4.12: Simulation der Konversion $CT_A - CT_B$ über das Modell eines reversiblen ET mit von der dynamischen Solvation bestimmter freier Reaktionsenthalpie $\Delta G^0(t)$ (oben). Dargestellt wird der Populationszerfall des CT_A in verschiedenen Lösungsmitteln zu den angegebenen Parametern der Simulation. Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Kinetiken des Populationstransfers (unten) zeigt die Qualität des Modells, dessen Parameter zum Großteil über unabhängige Experimente definiert wurden (siehe Text).

Die geometrische Konfiguration von CVL und den anderen laktonischen Derivaten von Triarylmethan (LTAM) Farbstoffen (MGL, Phenolphthalein) führt zu der klaren räumlichen und elektronischen Definition der Untereinheiten. Elektron-Donor und -Akzeptor können daher als einzelne molekulare Einheiten angesehen werden, die über das zentrale Kohlenstoffatom bei konstantem Abstand und konstanter Orientierung ausgerichtet sind. Dies erlaubt den Vergleich der LTAMs mit aus der Literatur bekannten bimolekularen Systemen, deren erster elektronisch angeregter Zustand im Stoßkomplex über einen ET deaktiviert wird [Bur99, Cas00, Mor03, Mur95, Mur96, Nad00, Nad02, Yos95]; der von der Diffusion der Reaktionspartner k_D überlagerte beziehungsweise bestimmte ET wird dabei meist über Fluoreszenzlöschung experimentell beobachtet (*fluorescence quenching by ET*). Die Konstellation von CVL nach optischer Anregung des Elektron Akzeptors findet so ihre Entsprechung in intermolekularem ET von Amin-Derivaten zu angeregten Coumarin Farbstoffen [Nad00, Nad02], gemäß der Reaktionsgleichung



Speziell die Konstellation des intermolekularen ET von Dimethylanilin zu Coumarin 152 lädt zum Vergleich mit dem intramolekularen ET von der Dimethylanilin-Einheit zur 6-DMAPd-Einheit von CVL ein. Die in Gleichung (F4.9) gewählten Werte r_D und r_A sind in bester Übereinstimmung mit den Werten aus [Nad00]; der Abstand der Reaktionszentren wurde in den Referenzen gleich der Summe der Sphären der Reaktanten gesetzt (übliches Vorgehen für bimolekulare Reaktionen)²¹. Die Reorganisationsenergien des Lösungsmittels sind für den intermolekularen ET entsprechend größer, was sinnvoll ist, da ET hier auch aus größeren Distanzen stattfinden kann. In den Studien werden Korrelationen zwischen den diffusionsbeschränkten beziehungsweise thermisch aktivierten ET-Geschwindigkeitskonstante und den freien Reaktionsenergien ΔG^0 bestimmt, die der Marcus-Theorie genügen. Die daraus abgeleiteten Reorganisationsenergien λ machen deutlich, dass die ET-Kinetiken hauptsächlich vom Lösungsmittelanteil λ_O kontrolliert werden.

Die Informationen aus den zeitaufgelösten Experimenten und ihrer Simulation im Rahmen der Marcus-Theorie führen zu einem detaillierten, quantitativen Bild der Reaktion und der sie steuernden Mechanismen. Die nicht einfach exponentielle Populationskinetik ist bereits ein Hinweis auf die zeitabhängige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion;

²¹ λ_0 ist für intermolekularen ET eigentlich eine Funktion des Abstandes zwischen den Reaktionspartnern, der über Gleichung (F4.8) berechnete Wert wird als Mittelwert angesehen.

diese wird über die Solvationsdynamik und die lokale Temperatur gesteuert. Das multiexponentielle Verhalten könnte auch mit Prozessen erklärt werden, die parallel zum ET ablaufen und diesen weiter nicht beeinflussen. Als nahe liegende Effekte könnten eben die dynamische Solvation und die intermolekulare Schwingungsrelaxation als Antwort auf die optische Anregung angeführt werden. Die Informationen aus den zeitaufgelösten Experimenten und ihrer Simulation im Rahmen der Marcus-Theorie zeigen aber deutlich, dass dies hier nicht der Fall ist. Die Relaxationsprozesse wurden an 6-DMAPd - der als CT_A bezeichneten Untereinheit von CVL, die optisch angeregt wird - getrennt unter identischen Bedingungen untersucht; in aprotischer Umgebung sind die (relativen) Amplituden der Kinetik von 6-DMAPd deutlich geringer und können nicht für die Absorptionsänderung von CVL verantwortlich gemacht werden. Die Absorptionsänderung von CVL ist mit dem isobestischen Punkt typisch für die Konversion zwischen zwei Populationen. Dieser Populationstransfer ist anfangs mit der Solvation korreliert, gibt aber nicht die bekannten Solvationszeiten wieder: die energetische Konstellation bevorzugt vor Solvation den CT_A so deutlich, dass die Rate des reversiblen ETs in Vorwärtsrichtung um mehrere Größenordnungen kleiner als die in Rückwärtsrichtung ist. Erst während der Solvation stellt sich eine gleichberechtigte Situation zwischen CT_A und CT_B ein, die sich dann zu Gunsten des CT_B verschiebt. Die multiexponentielle Kinetik des Populationstranfers kommt nicht direkt durch die multiexponentielle Solvationsdynamik zu Stande. Vielmehr führt die durch die Solvation bestimmte freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_0(t)$ über die zentrale Marcus-Relation (F4.6) zu einer Zeitabhängigkeit der Aktivierungsenergien und somit der Raten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung. So findet der zweite Beitrag des Populationsübergangs in DMSO ($\tau_2 = 13,5$ ps) und PC ($\tau_2 = 24,3$ ps) auf einer Zeitskala statt, auf der die Relaxation des Systems praktisch abgeschlossen ist, mit Zeitkonstanten, die den finalen Raten k_{ET} der Simulation nahe kommen (siehe Anhang C II). In MeOH hingegen ist die Konversion CT_A - CT_B lange vor der endgültigen Reorganisation des Lösungsmittels abgeschlossen, da in diesem stark polaren protischen Lösungsmittel der CT_B bereits während der ersten Solvationsbeiträge weit unter den CT_A abgesenkt wird.

Die Untersuchungen an CVL zeigen, wie die Solvation Ladungstransfer-Prozesse dynamisch beeinflussen und sogar steuern kann. Dabei ist nicht allein das zeitliche Verhalten der Solvation entscheidend, sondern auch die auf der jeweiligen Zeitskala freiwerdende Solvationsenergie. Diese Erkenntnis mag trivial erscheinen, wird aber in den wenigen experimentellen Studien und den gängigen Modellen nicht explizit behandelt. So wird in einem Übersichtsartikel zwischen statischen und dynamischen Lösungsmittelleffekten unterschieden [Hei93]:

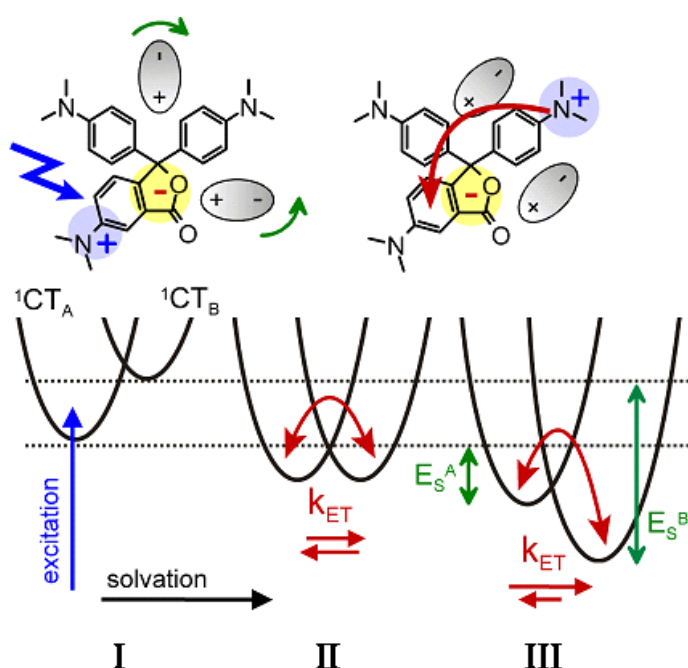


Abb. 4.13: Momentaufnahmen der Energieniveaus in CVL während der Solvation. I) energetischer Abstand der Zustände CT_A und CT_B nach der optischen Anregung des CT_A , die die Reorganisation der Lösungsumgebung auslöst. II) Während der Solvation werden die beiden CTs mit dem gemeinsamen negativen Pol entsprechend ihrer Dipolmomente abgesenkt; der ET (rote Pfeile) zum CT_B wird möglich. Der Moment isoenergetischer Verhältnisse entspricht etwa der finalen Situation im schwach polaren Dichlormethan. III) In stärker polaren Lösungsmitteln führt die weitere Stabilisierung zu einem Verschieben des Gleichgewichts des ET zu Gunsten des CT_B . Die Barriere des ET und somit die Raten k_{ET} in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung sind auf Grund des von der Solvation kontrollierten Energieabstandes zeitabhängig.

„Die statischen Effekte beziehen sich auf die Stabilisierung der Edukte, des Übergangszustands und der Produkte, also darauf, wie das Lösungsmittel die freien Energien der genannten Spezies und die Aktivierungsenergie der Reaktion beeinflusst...Die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmitteldynamik ist hingegen eine neuere Entwicklung. Üblicherweise geht man davon aus, dass die Übertragung eines Elektrons durch eine Polarisationsfluktuation im umgebenden Lösungsmittel ausgelöst wird. Die endliche Ansprechzeit der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels bestimmt die Dynamik solcher Fluktuationen und kann unter bestimmten Bedingungen zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Reaktion werden.“ Dieser geschwindigkeitsbestimmende Faktor wird dabei von Modellen im präexponentiellen Faktor der ET-Rate lokalisiert [Jor88, Onu87, Sum86, Zus80]. In diesen Arbeiten zum dynamischen Lösungsmittelleffekt wird

die Aktivierungsenergie ΔG^+ als Funktion der Lösungsmittelkoordinate(n) gesehen. Allerdings wird die Zeitabhängigkeit von ΔG^+ und ΔG^0 nicht explizit behandelt.

Die Studie des photoinduzierten ET in CVL macht den energetischen Aspekt der dynamischen Lösungsmittelleffekte deutlich. Bereits die Dauerstrichuntersuchungen sind ein deutlicher Hinweis, dass der CT_B nur durch die energetische Stabilisierung in ausreichend polarer Umgebung zugänglich wird. Die zeitaufgelösten Daten und ihre Simulation im Modell zeigen wie die Solvatationsdynamik den Energieabstand zwischen CT_A und CT_B und somit das chemische Gleichgewicht zwischen diesen Spezies kontrolliert.

Diese dynamische Beeinflussung der freien Energie zwischen Edukt und Produkt kann auf einfache Weise erklären, warum in den verschiedenen experimentellen Studien zur Lösungsmittelkontrolle von ET-Prozessen keine einheitliche Korrelation zu den Solvatationszeiten gefunden werden konnte. Die freie Reaktionsenergie wie auch die Dipolmomente von Edukt und Produkt und somit die Solvatationsenergien sind molekülspezifische Größen. Dies führt zu der beobachteten Variation der Zeiten, die in den verschiedenen molekularen Systemen mit dem vom Lösungsmittel kontrollierten ET assoziiert werden. Auf die gleiche Weise kann das Solvatationsvermögen verschiedener polarer Medien jeweils das Verhältnis ET-Rate zu Lösungsmitteldynamik bestimmen.

Die Schlüsselrolle der Solvatationsdynamik konnte an CVL so eindeutig aufgezeigt werden, da die elektronischen und strukturellen Verhältnisse zwischen Donor und Akzeptor klar definiert sind. Wie auf Grund des ultraschnellen ET in MGL erwartet und mit dem Modell bestätigt ist die intramolekulare Reorganisation während des ET gering. Der eigentliche ET findet bei günstiger Lösungsmittelkonfiguration auf der Zeitskala der Solvation praktisch instantan statt, entsprechend einer effizienten vibronischen Kopplung zwischen Donor und Akzeptor. Diese intramolekulare Frequenz bestimmt wie in MGL den präexponentiellen Faktor der ET-Rate.

CVL und MGL repräsentieren zwei Extrema des ET: die Bereiche, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch ausschließlich durch die externe beziehungsweise interne Umordnung bestimmt wird. Sie haben Modellcharakter für photoinduzierte ET-Prozesse in anderen Molekülen, in denen intra- und intermolekulare Reorganisation ähnliche Anteile haben können und in denen der ET bleibende strukturelle Konfigurationsänderungen und Folgereaktionen auslösen kann. Mit dem Verständnis der elementaren Prozesse in CVL und MGL sollte eine solche komplexere Reaktivität leichter zu entschlüsseln sein.

5 Reaktivität von Arylmethan-Derivaten mit klassifizierten Substituenten

“What happens to molecules as they react?” so lautet der Titel eines viel zitierten theoretischen Artikels erschienen Anfang der 80iger Jahre [Sha81]. Diese Fragestellung kann jetzt dank der technologischen Entwicklungen der letzten Dekaden auch experimentell über die Echtzeitbeobachtung organischer Reaktionen adressiert werden. In Bezug auf Reaktionsschritte mit Bindungsbruch und -bildung sind eine Reihe von weiterführenden Fragen zu stellen: (Wann) erfolgt eine Reaktion über polare oder neutrale Intermediate, also über ein Ionen- oder Radikalpaar oder - im Fall von unimolekulare Reaktionen - über ein Zwitterion oder ein Diradikal? Was sind die zu Grunde liegenden Mechanismen, die zu diesem Intermediat führen? Handelt es sich um einen konzertierten Prozess oder um mehrere konsekutive Prozesse? Gibt es überhaupt ein Intermediat, also eine transiente molekulare Konfiguration mit einem lokalen energetischen Minimum? Oder existiert nur ein Übergangszustand als ein Sattelpunkt auf der PES zwischen Reaktant und Produkt? Was sind die ausschlaggebenden Wechselwirkungskräfte: Coulomb- und / oder Orbitalwechselwirkung? Und wie werden ihre Beiträge an der Bindung durch die molekulare Struktur beeinflusst?

Im Umkehrschluss betreffen diese Fragen die Stabilität einer Bindung und die Umstände, unter denen die Bindung stabil bleibt. Um diese fundamentalen Fragestellungen der organischen Chemie mit ihrer hohen Komplexität beantworten zu können, sollten quantitative Korrelationen zwischen Struktur und Reaktivität erstellt werden. Dabei sollten mögliche Einzelschritte aufgelöst werden, um eindeutige Zuordnungen zu erhalten. Dieses systematische Vorgehen sollte es erlauben auch quantitative Vorhersagen zu Reaktionen zweier in diesem Sinne parametrisierter Reaktanten treffen zu können. Darauf aufbauend könnte in einer zweiten, langfristig angelegten Phase ein vereinheitlichtes Modell abgeleitet beziehungsweise eine fundamentale quantitative Gesetzmäßigkeit organischer Reaktivität gefunden werden.

Vor diesem Hintergrund sind aromatische Alkyl-Derivate mit einer guten Abgangsgruppe wie zum Beispiel Alkyl-Halogenide besonders interessant als Studienobjekte, insbesondere für die bedeutende Klasse der Elektrophil-Nukleophil-Kombinationen. Sie besitzen ein vielfältiges Potential für technologische wie wissenschaftliche Anwendungen: Durch Anregung des für ultrakurze Lichtquellen zugänglichen Chromophors im UV bis Vis-Bereich kann die Bindung zwischen der Alkangruppe und dem Halogenatom homo- und / oder heterolytisch aufgebrochen werden. Das Verhältnis der so erzeugten Radikal- und Ionenpaare sowie ihre Reaktivität lässt sich durch Struktur und Umgebung beeinflus-

sen, so dass prinzipiell Ertrag und Geschwindigkeit verschiedenster Folgereaktionen kontrolliert werden können. Von besonderem Interesse sind die Arylcarbenium-Ionen, da sie als Zwischenprodukt des elementaren Reaktionstyps der nukleophilen Substitution (S_N1 -Reaktion) eine Schlüsselrolle einnehmen.

Den Polyarylmethyl-X Derivaten ($Ar_nCH_{3-n}X$ mit einem Halogenid oder allgemeiner einer elektronegativen funktionellen Gruppe als X) als einfachster Form dieser chemischen Verbindungen wird dabei naturgemäß besonderes Interesse zu Teil. So beschäftigt sich die Ausgabe 26 von *Advances in Photochemistry* 2001 mit der Photochemie von Triarylmethylnitrilen (in der Literatur auch als Triarylmethan Leuconitrile bezeichnet) und macht die generelle Bedeutung von Arylmethyl-Halogeniden als photosensitive molekulare Einheiten und als Studienobjekt der Grundlagenforschung in der physikalischen und organischen Chemie deutlich [Jar01a]. Die wohldefinierte, einfache Struktur sowie die typischerweise hohen Extinktionskoeffizienten des anzuregenden Chromophors und zumindest der primären Produkte erlauben es deren transiente Spezies über UV-Nir Absorption zu identifizieren [Bar90] und so den Reaktionsablauf mit hoher Sensitivität zu verfolgen. So sollten die Photolyse der $Ar_nCH_{3-n}X$ Bindung, deren anschließende Neuformation über Rekombination der primären Produktpaare im Grundzustand sowie mögliche sekundäre Reaktionen mit fremden Partnern untersucht werden können (siehe Abbildung 5.1).

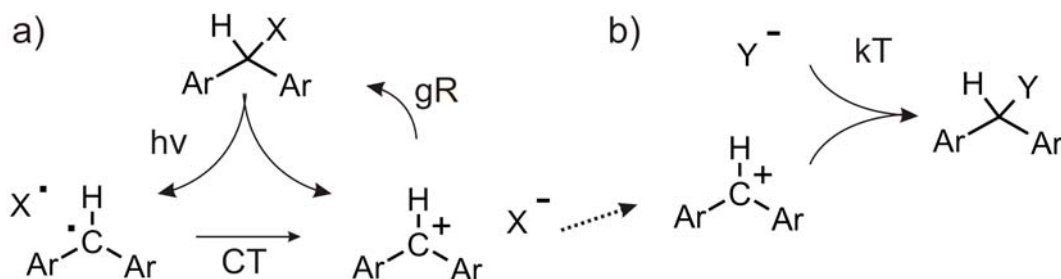


Abb. 5.1: Schema zur (Photo-)Chemie von Diarylmethan-Derivaten Ar_2CH-X . a) Die Photodissoziation zum Radikalpaar (homolytische Spaltung) beziehungsweise zum Ionenpaar (heterolytische Spaltung) kann prinzipiell in einem Schritt über parallele Pfade oder in einer Sequenz aus Bindungsbruch und anschließendem Ladungstransfer (CT) zwischen den Fragmenten erfolgen. Die Rekombination der ursprünglichen Bindungspartner (geminate recombination, gR) im elektronischen Grundzustand konkurriert mit deren Trennung und Stabilisierung im Lösungsmittel (Diffusion und Solvation). b) Die nach den ultraschnellen Relaxationsprozessen verbleibende Population der Diarylcarbenium Ionen Ar_2CH^+ reagiert mit einem Nukleophilen Partner Y^- zu Ar_2CH-Y über thermische Aktivierung, das heißt auf der Nano- bis Sekunden-Skala.

Dank ihrer strukturellen Einfachheit konnte vor kurzem eine Vielzahl von Polyarylmethyl-X Derivaten synthetisiert werden ohne die geometrische Anordnung um das zentrale sp^3 -C-Atom und die elektronische Konfiguration grundlegend zu beeinflussen. Einige (photo-)chemischen Eigenschaften dieser Derivate und ihrer photolytisch erzeugten Produkte können dabei graduell abgestimmt werden [Her75, May01]. So wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Mayr eine Reihe von Diarylcarbenium Ionen Ar_2CH^+ – den zu den Diarylmethyl-X (Ar_2CH-X) entsprechenden Kationen – synthetisiert und als Referenzelektrophile benutzt, um eine allgemeine Skala polarer organischer Reaktivität zu erstellen (siehe Abbildung 5.2) [May94, May01]. Dazu wurde die Stabilität der Kationen und somit deren Reaktivität durch das Maß der Delokalisation des π -Elektronensystem über die beiden Arylringe eingestellt, konkret über den mesomeren und induktiven Effekt der Substituenten in meta- und para-Position der Arylringe. Über kinetische Messungen mit diesem Basissatz an elektrophilen Diarylcarbenium Ionen kann die Reaktivität von nukleophilen Verbindungen parametrisiert werden, so dass erstmals quantitative Voraussagen über die Größenordnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k für polare organische Reaktionen getroffen werden können.

Die zu Grunde liegende Beziehung zwischen der absoluten Geschwindigkeitskonstanten und den eingeführten Nukleo- und Elektrophilie Parametern wurde im Rahmen dieser Arbeit für „ultraschnelle“ bimolekulare Reaktionen bis hin zu diffusionskontrollierten Reaktionen, das heißt auf der Zeitskala von wenigen ms bis 100 ns, verifiziert (Kapitel 5.1). Die Reaktivität der beiden ambidenten Nukleophile Nitrit-Ion und Cyanat-Ion sowie 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO), einem wichtigen Katalysator in der organischen Chemie, wurde über kinetische Messungen untersucht und parametrisiert. Im Besonderen zeigen die systematischen Untersuchungen der Reaktionskinetiken der ambidenten Nukleophile, dass für die Vorhersage der Produkterträge die Kenntnis der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k und nicht – wie bisher angenommen – die Lewis-Säure-Base-Eigenschaft der Reaktionspartner gemäß Pearsons Einteilung in „hart“ und „weich“ ausschlaggebend ist. Mit der hier angewandte Methodik der Einteilung von Nukleophilen in die Reaktivitätsskala über kinetische Untersuchung sollten Korrelationen zu molekularen Parametern gefunden werden können, über die Rückschlüsse auf die der polaren Reaktivität zu Grunde liegenden Mechanismus gezogen werden können.

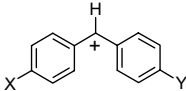
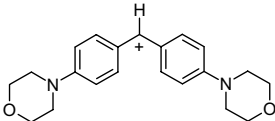
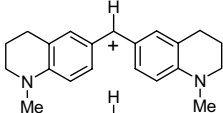
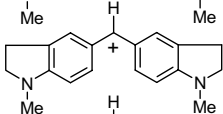
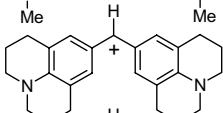
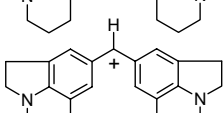
			
Ar_2CH^+	X	Y	E
Ph_2CH^+	H	H	5.90
$(\text{tol})_2\text{CH}^+$	CH_3	CH_3	3.63
$(\text{ani})_2\text{CH}^+$	OCH_3	OCH_3	0.00
$(\text{pfa})_2\text{CH}^+$	$\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CF}_3$	-3.14
$(\text{mfa})_2\text{CH}^+$	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	-3.85
$(\text{dpa})_2\text{CH}^+$	NPh_2	NPh_2	-4.72
$(\text{mor})_2\text{CH}^+$			-5.53
$(\text{mpa})_2\text{CH}^+$	$\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_3$	-5.89
$(\text{dma})_2\text{CH}^+$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-7.02
$(\text{pyr})_2\text{CH}^+$	$\text{N}(\text{CH}_2)_4$	$\text{N}(\text{CH}_2)_4$	-7.69
$(\text{thq})_2\text{CH}^+$			-8.22
$(\text{ind})_2\text{CH}^+$			-8.76
$(\text{jul})_2\text{CH}^+$			-9.45
$(\text{lil})_2\text{CH}^+$			-10.04

Abb. 5.2: Aufstellung einiger der 23 Diarylcarbenium Ionen Ar_2CH^+ , die als Basissatz zur Erstellung einer allgemeinen quantitativen Systematik polarer organischer Reaktivität dienen (entnommen aus *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4623, Anhang 4). Die Referenzverbindungen sind angeordnet nach absteigendem Elektrophilie-Parameter E , die expliziten Werte sind jeweils angegeben. Die Reaktivität der Verbindungen am oberen Ende der Skala ist um 16 Größenordnungen höher als am unteren.

Komplementär zum Studium der thermisch aktivierten bimolekularen Reaktionen hat die Methode der Anrege- /Abfragespektroskopie auf der Femto- bis Pikosekunden Skala das Potential ein weiterführendes, mikroskopisches Verständnis der fundamentalen Prozesse zu gewinnen. So kann der Bindungsbruch eines Diarylmethan-Derivates $\text{Ar}_2\text{CH-X}$, dem Produkt der bimolekularen Reaktion, in Echtzeit verfolgt werden, wenn die notwendige Energie durch einen fs-Lichtpuls dem Ensemble der Moleküle gleichzeitig zur Verfügung gestellt wird. Auch die anschließende geminate Rekombination der Fragmente sollte unter besser definierten Anfangsbedingungen verfolgt werden können: anders als bei der herkömmlichen bimolekularen Kombination erfolgt die Reaktion nicht aus einer rein statistischen Abstandsverteilung der Reaktanten heraus, da der Dissoziationsprozess den mittleren Abstand der Fragmente und zukünftigen Bindungspartner beeinflusst.

Die Reihe von klassifizierten Diarylcarbenium Ionen und ihren photolytischen Vorläufern, den Diarylmethan-Derivaten, eröffnet so besonders faszinierende Möglichkeiten für die Untersuchung der chemischen wie physikalischen Prozesse im Grund- und im angeregten Zustand. Denn innerhalb der Reihe dieser Referenzverbindungen wird nicht nur die Reaktivität der Kationen abgestimmt, sondern auch weitere Eigenschaften chemischer (wie Elektron-Donor-Stärke der Arylringe) und physikalischer Natur (wie Trägheit und Rotationsmoment), die die Photodissoziation sowie die primäre Rekombination der ursprünglichen Bindungspartnern (*geminate recombination*) beeinflussen können. Bei vergleichbarer räumlicher Anordnung kann so gezielt der Einfluss verschiedener molekularer Parameter auf die elektronischen und geometrischen Konfigurationsänderungen der fundamentalen Prozesse studiert werden. Auf diesem Wege kann ein mikroskopisches Verständnis des Bruchs einer σ -Bindung über elektronische Anregung und der Bildung einer σ -Bindung im Grundzustand gewonnen werden.

In Kapitel 5.2 wird an Hand zweier ausgewählter Vertreter der Diarylnitromethan-Klasse die Machbarkeit und das Potential dieser methodische Vorgehensweise dargelegt: über die spektrale Signatur kann erstmals eindeutig die Entstehung von Arylmethylkationen verfolgt werden und so gezeigt werden, dass Photolyse und primäre Rekombination zeitlich klar voneinander getrennt sind. Die Photodissoziation verläuft ultraschnell im Einklang mit einem früher vorgeschlagenen Reaktionsschema. Die geminate Rekombination korreliert mit den Reaktivitäten der Ionen, die über die Laser-Flash Messungen bestimmt wurden.

Um die vorgestellten Beiträge in angemessener Nomenklatur in den wissenschaftlichen Kontext einzugliedern, wird gemäß der historischen Entwicklung zuerst die Untersuchung der bimolekularen Reaktivität präsentiert.

5.1 Über Bimolekulare Kinetik zur Systematik polarer organischer Reaktivität

Die Stabilität einer chemischen Verbindung beziehungsweise den Verlauf einer Reaktion und mehr noch die Produktausbeuten vorherzusagen ist eines der elementaren Ziele der Chemie. In diesem Sinne stellte R. G. Pearson 1963 ein Konzept vor, das die Polarisierbarkeit der Reaktanten eingeteilt nach Lewis-Säuren (Elektronenpaar-Akzeptoren) und -basen (Elektronenpaar-Donatoren) zu Grunde legt und somit Gültigkeit in organischer wie anorganischer Chemie beansprucht: „*Harte Säuren koordinieren bevorzugt mit harten Basen, weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen*“ (*Principle of Hard and Soft Acids and Bases, HSAB Principle*) [Pea63]. Als hart werden dabei Teilchen mit hoher Ladungsdichte bezeichnet, die also schwach polarisierbar und stark polarisierend sind, für weiche Teilchen gilt die komplementäre Klassifizierung. Das HSAB Prinzip basiert auf rein empirischen Werten und erlaubt mangels einer quantitativen Definition der Härte nur grobe relative Aussagen über Stabilität und Reaktivität von Molekülen. Die intuitive Vermutung Pearson's, die hart-hart Wechselwirkung führe zu einem vorwiegend ionischen Bindungscharakter, weich-weich zu kovalenten, wird 1968 von G. Klopman über Störungstheorie der molekularen Orbitale der Reaktanten gestützt [Klo68]. Ausgangspunkt ist die Grenzorbitaltheorie [Fuk52, Fuk82], die sich bei der Vorhersage von Reaktivität und Selektivität auf das jeweils höchste besetzte (*highest occupied molecular orbital, HOMO*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) der Reaktanten beschränkt. Gleichzeitig mit L. Salem [Sal68b, Sal68a] korreliert Klopman die energetischen Verhältnisse der Grenzorbitale mit den Hart-Weich Eigenschaften der Reaktanten: Ist der Abstand des *LUMO* der Säure zum *HOMO* der Base groß (hart-hart Wechselwirkung), so wird die Reaktion als ladungskontrolliert eingestuft, sind die Energieniveaus nahezu entartet (weich-weich Wechselwirkung), als orbitalkontrolliert mit Elektrontransfercharakter zwischen dem *HOMO* der Base, dem Elektron-Donor, und dem *LUMO* der Säure, dem Akzeptor.

Für den Übergangsbereich hart-weich macht dieses Erklärungskonzept lediglich die Aussagen, dass diese Reaktionen weniger effizient als die hart-hart oder weich-weich Kombinationen sind. Bei der Klassifizierung der Säuren und Basen gemäß ihrer Härte können darüber hinaus Zweideutigkeiten auftreten, da die chemische Härte nicht direkt über eine physikalische Messgröße definiert ist. Trotz dieser Unzulänglichkeiten erfreut sich das HSAB Prinzip bis in unsere Tage - wohl aus Mangel an Alternativen - großer Beliebtheit in der Chemie, wie unter anderem Pearson's Buch „*Chemical Hardness*“ aus dem Jahr 1997 [Pea97] und die entsprechenden Kapitel in Lehrbüchern neuester Auflage

zeigen (zum Beispiel [Smi01]).

Eine empirische Systematik als alternativer Ansatz muss die Reaktivität direkt und quantitativ charakterisieren. Eine geeignete Messgröße ist die (absolute) Geschwindigkeitskonstante k , die über die Eyring-Gleichung (oder Arrhenius-Gleichung) die Reaktivität mit der thermodynamischen Zustandsgröße der Aktivierungsenergie verbindet (siehe auch Abbildung 2.1 in Kapitel 2). Die empirische Klassifizierung polarer Reaktivität erfordert dann eine angepasste Parametrisierung sowie eine Referenzskala, die den Bereich von nicht-reaktiven bis zu diffusionskontrollierten Systemen abdeckt und dabei vergleichbare Bedingungen garantiert. 1994 wurde eine lineare Parametrisierung der Freien Energie vorgeschlagen

$$(F\ 5.1) \quad \log k_{20^\circ C} = s_N (N + E)$$

mit dem Elektrophilie Parameter E und den Nukleophil-spezifischen Parametern s_N und N [May94]. Jedoch ermöglichte erst die Synthese der 23 Diarylcarbenium Ionen (auch als Benzhydryl-Kationen bezeichnet) als Referenz-Elektrophile, die 2001 fertig gestellt wurde, die mehr als 16 Größenordnungen der Reaktivitätskala abzudecken, ohne die Orientierung des Kerngerüsts und der Molekülorbitale am Reaktionszentrum (entscheidend) zu variieren und somit sterische Effekte auf die Reaktivität der Referenz-Elektrophile konstant zu halten [May01]. Mit diesem klassifizierten Basissatz an Elektrophilen und einem entsprechenden an Nukleophilen werden seither chemische Verbindungen vermessen und ihre Parameter in einer Datenbank gesammelt (<http://cicum92.cup.uni-muenchen.de/mayr/reaktionsdatenbank>). Aktuell wurde die modifizierte Lineare-Freie-Energie-Beziehung (F5.1) um einen Elektrophil-spezifischen Steigungsfaktor s_E erweitert, so dass jetzt die generalisierte Gleichung auch nukleophile Substitutionen mit S_N2 Mechanismus (konzertierte Reaktionen mit bimolekularem Mechanismus im Übergangszustand ohne stabilem Zwischenprodukt) einschließt [Pha06].

Da entscheidende Teilschritte von organischen Katalysereaktionen dem Typ von Elektro- / Nukleophilen Reaktionen entsprechen, können auch organische Katalysatoren über die Referenzskala der Diarylcarbenium Ionen gemäß Formel F5.1 klassifiziert werden. Die Aktivität des Katalysators DABCO wurde so quantifiziert und in Relation mit zwei weiteren wichtigen Katalysatoren in der organischen Chemie, Chinuclidin und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) gesetzt. Wie das Studium der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zeigt, sind DABCO und Chinuclidin um einen Faktor 1000 effizientere Katalysatoren, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kinetisch kontrolliert wird, also die relativen Energiebarrieren für das Produktverhältnis ausschlaggebend sind (beispielsweise in S_N1 -Reaktionen). DMAP ist hingegen im gleichen Maße überlegen, wenn die Reaktivität durch die Konzentration des im katalytischen Schritt

gebildeten Ammonium Ions bestimmt wird. Die ausführliche Herleitung dieser Ergebnisse aus den experimentellen Daten findet sich in der Publikation (Anhang 4)

DABCO or DMAP – What Makes Their Difference in Organocatalysis?

M. Baidya, S. Kobayashi, F. Brotzel, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 46 , 6176 - 6179 (2007)

Neben der quantitativen Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeiten von Kombinationen bereits in der Datenbank erfasster Reaktanten können jetzt die bisher verwendeten Konzepte zur polaren Reaktivität überprüft werden. Das systematische Studium der Reaktivität über die Kinetik zwischen verschiedenen *E*- und *N*-Klassen könnte darüber hinaus die den Reaktionsmechanismus bestimmenden molekularen Parameter aufdecken. Ambidente Moleküle, also Nukleophile, die zwei potentielle „Reaktionszentren“ an ihren Enden besitzen, erscheinen dazu besonders geeignet, da sie einen direkten Vergleich der Reaktivität unter identischen Messbedingungen erlauben.

Vor diesem Hintergrund wurde die Kinetik und die Selektivität des ambidenten Nitrit-Ions (NO_2^-) und Cyanat-Ions (OCN^-) untersucht. Die Ergebnisse inklusive der Konsequenzen auf das HSAB-Prinzip und die Grenzorbitaltheorie werden in folgenden Publikationen dargelegt (Anhang 5 und 6):

Ambident Reactivity of the Nitrite Ion Revisited

A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 44, 4623 - 4626 (2005)

Ambident Reactivity of the Cyanate Anion

H. F. Schaller, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Chemistry - A European Journal 14, 3866 – 3868 (2008)

Da die Konstellation für die experimentellen Untersuchungen am Cyanat-Ion mit der des Nitrit-Ions vergleichbar ist und die Messergebnisse qualitativ ähnlich interpretiert werden können, soll hier kurz auf die Messmethode sowie argumentative Schritte zur Identifizierung der ambidenten Reaktionen eingegangen werden.

Die bimolekularen Reaktionen zwischen den Diarylcarbenium Ionen Ar_2CH^+ und Nukleophilen können generell als ein Teilschritt von $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen verstanden werden: Bei diesem Typ nukleophiler Substitution tritt ein Carbokation als Zwischenprodukt auf, an dessen zentralem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom der nukleophile Reaktant angreifen kann (von beiden Seiten der Molekülebene des Kations aus). Das Energieschema

entlang der Reaktionskoordinate wird dann bestimmt von einer Barriere mit der Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und der freien Energie ΔG^0 (siehe Kapitel 2). Im Falle ambidenter Nukleophile, im Folgenden als ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ bezeichnet mit Indizes für das harte und weiche Ende, gibt es ausgehend von den Edukten Ar_2CH^+ und ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ zwei miteinander konkurrierende Pfade zu den möglichen Produkten (siehe Abbildung 5.3). Die Produktausbeuten werden durch die energetische Konstellation bestimmt. Im dargestellten Beispiel wird das Produkt ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}\text{-E}$ kinetisch bevorzugt ($\Delta G_{\text{W}}^\ddagger < \Delta G_{\text{H}}^\ddagger$), das aber thermodynamisch instabiler als $\text{E-}{}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ ist ($\Delta G_{\text{W}}^0 < \Delta G_{\text{H}}^0$). Das Verhältnis $\Delta G_{\text{W}}^\ddagger / (\Delta G_{\text{W}} + \Delta G_{\text{W}}^\ddagger)$ bestimmt das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt der Reaktion am weichen Reaktionszentrum und somit die Reversibilität der Reaktion zu ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}\text{-E}$. Die Population der Edukte kann daher prinzipiell auch über den kinetisch langsameren Weg zum $\text{E-}{}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ entvölkert werden. Ist ΔG_{H}^0 als thermodynamische Triebkraft groß genug, so ist der Reaktionsverlauf dieses Pfades praktisch irreversibel. In diesem exemplarischen Fall stellt sich ein finales Gleichgewicht ganz zu Gunsten $\text{Ar}_2\text{CH-}{}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ ein.

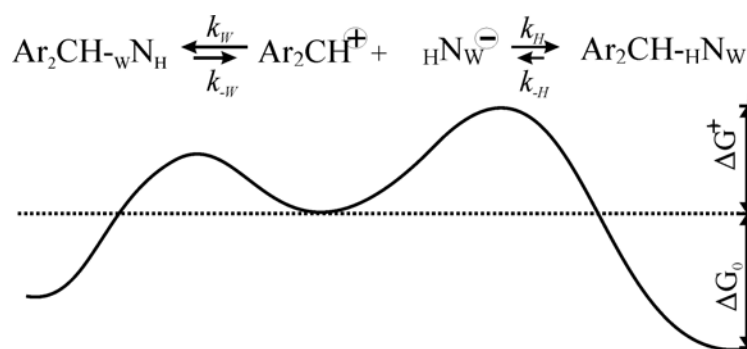


Abb. 5.3: Schema zur Reaktivität ambidenter Nukleophile ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$ mit elektrophilen Diarylcarbenium Ionen Ar_2CH^+ . Ausgehend von den Edukten gibt es zwei mögliche Produkte mit Bindung an das harte beziehungsweise weiche Reaktionszentrum von ${}_{\text{H}}\text{N}_{\text{W}}$. Die Kinetik auf dem Weg zum Gleichgewicht sowie die sich dabei einstellende finale Produktverteilung werden über die energetische Konstellation bestimmt; letztere ist hier rein exemplarisch gewählt (siehe Text).

Experimentelle Observable der kinetischen Messungen ist der Zerfall der Population des Diarylcarbenium Ions, der über die Absorptionsänderung in dessen niedrigster elektronischer Bande im Sichtbaren verfolgt wird. Zerfallsdauern über 10 ms können mit der Stopped-Flow-Technik aufgelöst werden, da diese die Mischzeit der Reaktanten auf wenige ms minimiert. Für hochreaktive Kombinationen von ambidenten Nukleophilen und Carbokationen muss eine Methode angewandt werden, die ohne Vermischen zweier Lösungen auskommt: Dazu werden die Diarylcarbenium Ionen über Photodissoziation der korrespondierenden Diarylmethan-Verbindungen in Gegenwart der ambidenten Anionen

generiert. Innerhalb einiger ns nach der Anregung liegen die Kationen vollständig relaxiert und statistisch verteilt mit ihrer Umgebung vor (siehe Kapitel 5.2). Hier wurde der in 3.2 vorgestellte Laser Flash Aufbau verwendet, um die Reaktionen photolytisch auszulösen und aufzunehmen. Die Anregungswellenlänge wurde im Bereich von 260 bis 300 nm an die Absorption des ersten optischen Übergangs der Diarylmethan-Verbindungen angepasst. Die Änderung der optischen Dichte abfragenden LEDs wurden jeweils entsprechend der Zentralwellenlänge der Absorptionsbande der untersuchten Kationen ausgewählt, die in Abhängigkeit der Substituenten zwischen 460 und 650 nm liegt.

Eine typische Messreihe zur Bestimmung der Reaktivität eines Referenz-Elektrophils mit einem nukleophilen Partner wird in Abbildung 5.4a am Beispiel der Reaktion des $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$ (siehe Abbildung 5.2, mit Elektrophilie-Parameter $E = -3,85$) mit dem Nitrit-Ion in Acetonitril gezeigt. Die Konzentration des Nitrit-Ions wird variiert, um aus den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung $k_{1\psi}$ die konzentrationsunabhängige, absolute Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen.

Dazu wurden die Diarylcarbenium-Ionen bei 260 nm photolytisch aus den entsprechenden Diarylnitromethanen erzeugt, und die Zerfallskinetik ihrer Absorption mit einer LED der Zentralwellenlänge 590 nm abgefragt. Die Aufnahmedauer der Rohdaten einer Messkurve liegt bei Mittelung über 1000 Einzelmessungen jeweils im Sekundenbereich (Kapitel 3.2). Die Messung einer Kurvenschar zu mindestens 4 verschiedenen Anion-Konzentrationen benötigt auf Grund von Probenpräparation und –wechsel wenige Stunden. Dank des guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnte die Kationkonzentration unter 10^{-5} mol/L gehalten werden. Diese obere Grenze ergibt sich bei einer Konzentration der Ausgangsspezies der Diarylmethan-Verbindungen von typischerweise 10^{-4} mol/L, einer Lichtanregung der Probenlösung im %-Bereich und der teils geringen Ausbeute zu den freien Ionen auf der ns-Skala [Bar90]. Mit den in Kapitel 5.2 vorgestellten fs-Messungen der Dissoziation von $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2$ kann die Quantenausbeute zum $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ im unteren Prozent-Bereich abgeschätzt werden (siehe auch [Rot05]). Die geringe Konzentration an Kationen erlaubt es, über einen weiten Bereich von Anionkonzentrationen im deutlichen Überschuss gegenüber dem Kation zu arbeiten. Die Anionkonzentration kann daher während der Reaktion als konstant angesehen werden, so dass sich die Kinetik zu der einer Reaktion erster Ordnung mit exponentiellem Verhalten vereinfacht.

Die in Abbildung 5.3 schematisch dargestellte Konstellation mit den zwei konkurrierenden, reversiblen Reaktionen führt dann generell zu einem biexponentiellen Zerfall der Kationenpopulation (für die allgemeine Herleitung aus den Bilanzgleichungen und den Zusammenhang zwischen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und den chemischen Geschwindigkeitskonstanten siehe ergänzenden Anhang von Referenz [Min05]). Sowohl für das Nitrit- wie auch für das Cyanat-Anion konnten die Zeitkurven allerdings über den

gesamten Reaktionsbereich am besten mit monoexponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst werden. In diesem Reaktionsschritt bildet sich die Absorption der Diarylcarbenium Ionen von anfänglich über 10 mOD im Rahmen der Messempfindlichkeit (besser als 1 mOD) vollständig zurück. Es stellt sich somit eine Gleichgewichtssituation ein, die zumindest mit einem Faktor von 10 - 100 auf der Produktseite $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ liegt.

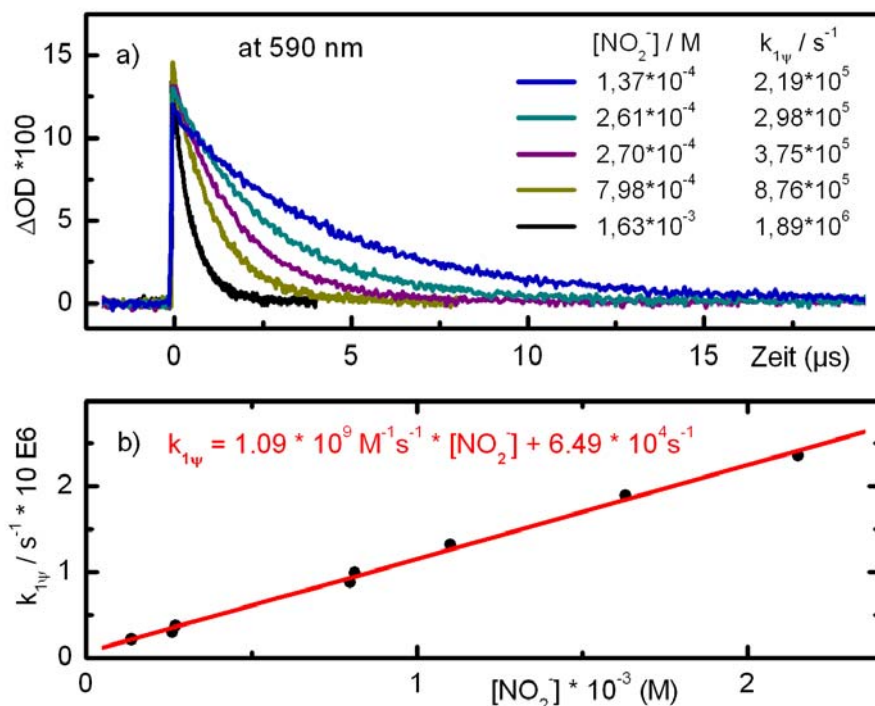


Abb. 5.4: Bestimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstante k am Beispiel der Reaktion $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$ mit dem Nitrit-Ion. a) Messreihe transientser Absorption bei variierender Konzentration des Nitrit-Ions unter Bedingungen pseudo-erster-Ordnung aufgenommen mit dem LED Laser-Flash-Aufbau; die Photolyse der Diarylnitromethane wurde bei 260 nm ausgelöst, die Zerfallskinetik der Absorption der Diarylcarbenium-Ionen bei 590 nm abgefragt. b) Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung $k_{1\psi}$ gegen $[\text{NO}_2^-]$.

Die beobachtete monoexponentielle Situation entspricht also einer einfachen reversiblen Reaktion. Gemäß der Gleichung

$$(F\ 5.2) \quad k_{1\psi} = k \cdot [\text{NO}_2^-] + k_0$$

führt Auftragen der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{1\psi}$ gegen die Konzentration des Nukleophils zu einer Geraden, deren Steigung der (absoluten) Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung entspricht (siehe Abbildung 5.4b und supporting infos zu Anhang

4,5 und 6). Dank des weiten Bereichs der Anionkonzentration, der unter der Bedingung des deutlichen Überschusses gegenüber den Kationen zugänglich ist, kann k mit hoher Präzision bestimmt werden (relativer Fehler kleiner $\pm 5\%$).

In diesem Prozedere werden die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit verschiedenen der Referenz-Carbokationen bestimmt, so dass ein großer Reaktivitätsbereich von über 10 Größenordnungen bis an die Diffusionsgrenze abgedeckt wird. In Abbildung 5.5 sind die entsprechenden Werte für das Nitrit- und Cyanat-Ion sowie DABCO mit den bereits bekannten Elektrophilie-Parametern der Carbokationen korreliert. Wie die Abbildung zeigt, folgen auch die hoch-reaktiven Kombinationen jeweils der linearen freien Energie Beziehung. Der Wechsel von Stopped-Flow-Technik auf Laser-Flash-Photolyse erfolgt ohne Offset oder Knick in der Korrelationsgeraden. Die Korrelation weicht erst beim Übergang von kinetisch kontrollierten Systemen zu diffusionskontrollierten von der Gerade ab (bei $\sim \log k = 9$). Die Diffusionsgrenze konnte für das Nitrit- und Cyanat-Ion über die Reaktivität mit $(\text{tol})_2\text{CH}^+$ ($E = 3,63$) übereinstimmend zu $2,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden und liegt im Intervall der aus der Literatur bekannten Werte für ähnliche Reaktionen im verwendeten Lösungsmittel Acetonitril ($2,2 - 2,7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Bar91]. Aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt des linearen Anteils der Korrelation wurden die Reaktivitätsparameter N und s bestimmt, die in Abbildung 5.5 angegeben werden.

Offensichtlich ist für jedes der untersuchten Nukleophile über den gesamten Reaktivitätsbereich bis hin zur Diffusionsgrenze jeweils nur ein und derselbe Mechanismus bestimmend. Dieses Verhalten ist für die ambidenten Ionen nicht selbstverständlich. Gemäß des HSAB-Prinzips sind zwei Geraden zu erwarten, eine für die hart-hart und eine für die weich-weich Wechselwirkung, also im Bereich hoher und geringer Elektrophilie. Im Übergangsbereich zwischen den weichen und harten Elektrophilen (wo auch immer dieser zu erwarten ist) könnten beide Angriffe zu beobachten sein. Ein solches Verhalten mit teils biexponentiellen Kinetiken wurde für das ambidente Thiocyanat Ion beobachtet, allerdings mit Produktausbeuten, die dem HSAB-Prinzip widersprechen.

Die kinetischen Studien der Reaktivität des Nitrit- und des Cyanat-Ions erlauben zwei Interpretationen: von der Kinetik nahezu gleichberechtigter Angriff der beiden Enden des ambidenten Nukleophils, der im Rahmen der Messgenauigkeit als monoexponentieller Zerfall erscheint oder tatsächlich ausschließlicher Angriff eines Endes.

Für das Nitrit-Ion konnte das im Verhältnis zu den Sauerstoffatomen weichere Stickstoff-Atom als allein verantwortlich für den nukleophilen Angriff identifiziert werden, solange die Reaktion über eine Aktivierungsbarriere abläuft. Erst bei Diffusionskontrolle findet der Angriff des harten Sauerstoff-Atoms im signifikanten Maßstab parallel zum N-Angriff statt; bei entsprechender Synthese wurde leicht bevorzugt die Diarylmethylnitrit Verbindung ($\text{ArCH}_2\text{-ONO}$) gebildet.

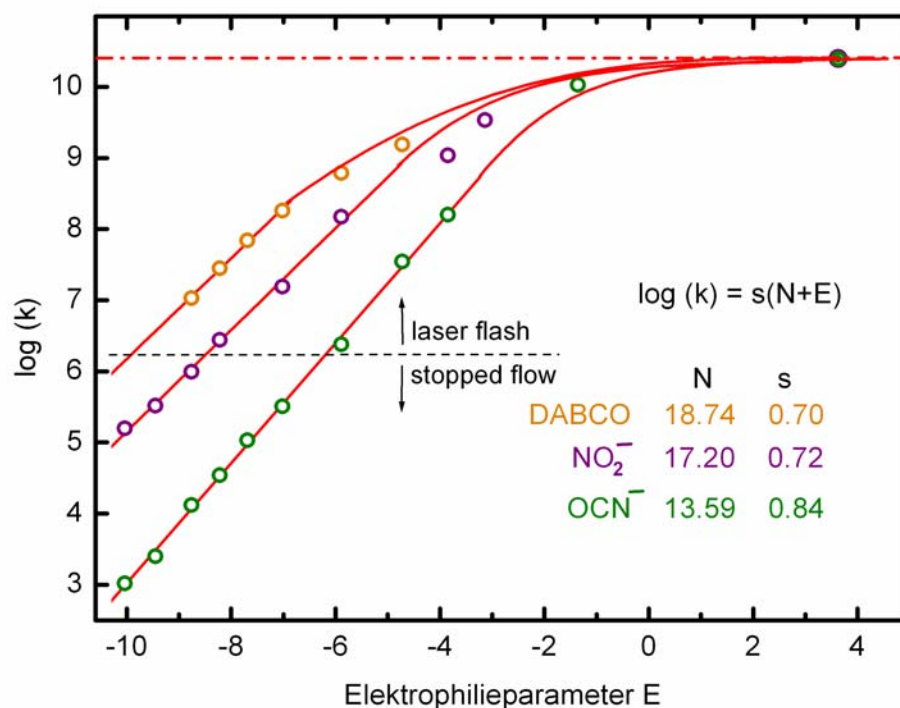


Abb. 5.5: Absolute Geschwindigkeitskonstanten gegen Elektrophilieparameter E für die Reaktionen von DABCO und den ambidenten Nukleophilen Nitrit- und Cyanat-Ion mit Diarylcarbenium-Ionen in Acetonitril. Die Korrelationen folgen bis $\log k \sim 8,5$ der Linearen-Freien-Energie-Beziehung und nähern sich dann asymptotisch an die Diffusionsgrenze an. Im linearen Bereich wurden jeweils die nukleophilen Parameter N und s bestimmt.

Wie Produktanalysen zur Selektivität des Cyanat-Ions zeigen, führen die Reaktionen mit den Referenz-Elektrophilen ausschließlich zu den Isocyanat-Derivaten ($\text{ArCH}_2\text{-NCO}$) als thermodynamisch stabile Produkte. Dies gilt hier auch für diffusionskontrollierte Reaktionen.

Entgegen der Vorhersage des HSAB-Prinzips findet also der nukleophile Angriff im Fall des Nitrit- und des Cyanat-Ions nicht bevorzugt am im Vergleich zum N-Atom härteren Sauerstoff statt. Die Ergebnisse der hier untersuchten Nitrit- und Cyanat-Ionen sowie der ambidenten Ionen Cyanid CN^- [Tis05] und Thiocyanat SCN^- [Loo03] zeigen generell die Grenzen des HSAB-Prinzips und daraus abgeleiteter Regeln auf. So widerlegen sie die Kornblum-Regel ambidenter Reaktionen – ein Ausgangspunkt für die Entwicklung der Klopman-Salem Theorie (KS-Theorie): „Je größer der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Charakter des Übergangszustandes einer Reaktion ist, desto größer ist die Bevorzugung der Formation einer Bindung

mit dem elektronegativeren Atom...²², also dem härteren Atom [Kor55]. Dies ist eindeutig nicht der Fall, obwohl die Reaktion eines Diarylcarbenium-Ions mit einem Nukleophil der elementare Schritt des S_N1 -Mechanismus im Übergangszustand ist. Das HSAB-Prinzip und die KS-Theorie chemischer Reaktivität scheinen allgemein der Bedeutung des als weich bezeichneten Reaktionszentrums und somit der Orbitalwechselwirkung systematisch zu wenig Rechnung zu tragen.²³

Die Studien an den ambidenten Ionen zeigen, dass nicht die Kenntnis der Härte oder der Weichheit der Reaktanten, sondern der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k ausschlaggebend für die Vorhersage der Produktausbeuten ist. Die entsprechende Schwäche des HSAB-Prinzips wie auch der Nutzen der hier angewandten Methodik lassen sich verallgemeinern. Generell kann über die Bestimmung von k sowie der Gleichgewichtskonstanten K die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 einer Reaktion bestimmt werden und so ein quantitatives Reaktionsprofil erstellt werden. Aus diesen Größen kann über die Marcus-Gleichung die Reorganisationsenergie λ abgeleitet werden, wie dies für DABCO und die beiden anderen Amin-Katalysatoren geschehen ist (siehe Anhang 4).²⁴ Der Anteil der erforderlichen Lösungsmittelumordnung λ_0 kann über Formel 4.9 in Annäherung separiert werden. Werden diese Größen für eine Vielzahl von verschiedenen Nukleophilie-Typen ermittelt, so sollten quantitative Relationen zu molekularen Parametern der Nukleo- und Elektrophilen gefunden werden können. Solche molekularen Parameter könnten das Ionisierungspotential und die Elektronenaffinität sein als Maß für die relative Lage von HOMO und LUMO der Reaktion. Eine Korrelation für die Energiebarriere würde so eine einfache, quantitative Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen.

²² umgekehrt besagt die Regel: Mit zunehmendem S_N2 -Charakter einer Reaktion wird der Angriff am weicheren Atom wahrscheinlicher.

²³ Die KS-Theorie basiert auf der Berechnung der Energien der Grenzorbitale der beiden Reaktanten über die Störungstheorie. Inwieweit die Annahme einer „kleinen“ Störung bei der Ausbildung einer Verbindung zweier Moleküle zu einem neuen Quantensystem Gültigkeit hat ist fraglich.

²⁴ In der Publikation wird von der „intrinsischen Barriere“ ΔG_0^\ddagger gesprochen: $\Delta G_0^\ddagger = \lambda/4$. Dieser Wert entspricht der Barriere für den Fall $\Delta G^0 = 0$

5.2 Ultraschnelle Dissoziationsdynamik und geminate Rekombination

Die Kinetik der thermisch aktivierten bimolekularen Reaktionen $\text{Ar}_2\text{CH}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH-X}$ gibt nicht direkt die Bildung der Verbindung zwischen den Reaktanten wieder. Die eigentliche Reaktivität wird von der Diffusion der Reaktionspartner zueinander überlagert. Im linearen Bereich der Freien-Energie-Beziehung wird die experimentell beobachtete, makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reorganisation auf molekularem Niveau bestimmt (siehe Abbildung 5.5). Mögliche Teilschritte der Konfigurationsänderung der Kerne sowie Orientierungs- und Solvatationsprozesse können allerdings auch hier nicht direkt aufgelöst werden, da diese durch den statistischen Prozess der thermischen Aktivierung über das Ensemble der Moleküle verschmiert werden. Bindungsbruch und anschließende geminate Rekombination könnten hingegen mit möglichen Einzelschritten aufgelöst werden, wird die Reaktion mit einem kurzen Lichtpuls über elektronische Anregung getriggert – sprich mit den Methoden der fs Anrege- / Abfragespektroskopie.

Trotz des begründeten Interesses an Polyarylmethyl-Systemen mit ihrem Modellcharakter für elementare Prozesse in der organischen Chemie – insbesondere dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus – existieren erstaunlich wenig zeitaufgelöste Untersuchungen, die versuchen diese Photodissoziation und Rekombination der primären Produktpaare in Echtzeit zu verfolgen. Meist wurde versucht über die Produkte, die mit Dauerstrichverfahren oder klassischen Laser-Flash-Methoden nachgewiesen wurden, Erkenntnisse auf die primären Vorgänge abzuleiten [Bar90, Bar91, Bro77, Gei77, Her75, McC88, McC89, McC91]. Dabei handelt es sich auf der Nanosekunden-Skala um die freien Produkte der Dissoziationsprozesse, das heißt um die Radikale und Ionen, die nach möglichen Interkonversions- und Rekombinationsprozessen von ihrem ursprünglichen Partner über Diffusion getrennt sind (und diesen nicht mehr als bevorzugten Reaktionspartner ansehen). Auf Grund der Komplexität mit möglichen parallelen und konsekutiven Reaktionspfaden erlauben die indirekten methodischen Ansätze über die Observablen dieser sekundären Produkte keine eindeutige Zuordnung zwischen den Reaktivitätsmechanismen der einzelnen Prozesse und den molekularen Parametern sowie dem Einfluss des Lösungsmittels.

Denn selbst für die Reaktivität dieser einfachen molekularen Systeme, die nur die elementarsten Mechanismen zulassen, werden Modelle diskutiert, die mehrere transiente Spezies auf möglicherweise parallelen Pfaden involvieren. So sind für die Photodissoziation zum Carbokation – dem photochemischen Pendant zum Kation bildenden Schritt einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion – zumindest zwei Mechanismen möglich: Homolytischer Bindungsbruch und anschließender ET zwischen dem geminaten Radikalpaar (GRP) oder direkte

Bildung des Ionenpaares über heterolytischen Bindungsbruch [Hil94, Lip98, Pin97] (siehe auch Abbildung 5.1). Die Frage *Homolysis versus Heterolysis* und ihre Abhängigkeit von molekularen Parametern wird seit langem kontrovers diskutiert. Eine Übersicht findet sich in [Jar01a], die auch die Mehrdeutigkeit der indirekten Charakterisierung deutlich macht.

Die mögliche Rekombination der ionischen Fragmente kann von Intermediaten entlang des S_N1 -Reaktionspfades aus erfolgen. Für diesen wurde bereits 1954 folgendes Modell vorgeschlagen [Win54], das nichts an seiner Aktualität verloren hat [Dvo04, Pet07a, Pet07b]: Aus dem freien Ionen Paar (*free ion pair*, FIP) wird über Diffusion der Stoßkomplex als ein so genanntes vom Solvent getrenntes Ionen Paar (*solvent separated ion pair*,SSIP) gebildet, das über die Coulomb-Anziehung in Wechselwirkung steht. Aus dem SSIP formt sich über Umordnung der Lösungsumgebung das Kontakt-Ionen Paar (*contact ion pair*, CIP). In dieser Konstellation kann sich die Bindung zwischen den direkt benachbarten Ionen und somit das neutrale Molekül $Ar_nCH_{3-n}X$ ausbilden.

Studien, die die primären Prozesse nach Photonanregung mit ps-Zeitauflösung adressieren, existieren zu einigen Diphenylmethanderivaten²⁵ sowie Malachit-Grün-Nitril (MGCN) [Man84, Mil94, Spe86]. Die letzt zitierte Arbeit kommt in Übereinstimmung mit den bereits bekannten Erkenntnissen über den Vertreter der Triarylmethan-Derivate zu dem Schluss, dass die Photodissoziation aus dem S_1 zum Ionenpaar heterolytisch über intramolekularen ET (*dissociative intramolecular electron transfer*, DIET) stattfindet, der eine starke räumliche Umordnung des Moleküls und somit der Lösungsumgebung voraussetzt. Der DIET findet nur in ausreichend polarer Umgebung statt ($\epsilon > 4,7$) [Bro77, Hol66], seine Rate steigt mit zunehmender Polarität und abnehmender Viskosität des Lösungsmittels von 10^7 auf 10^{10} s^{-1} an. Ähnliches Verhalten wurde für das verwandte Kristall-Violett-Nitril (CVCN) aufgedeckt [Jar01]. Die Photodissoziation dieser Triarylmethan-Derivate verläuft somit zu langsam für eine direkte Beobachtung der geminteten Rekombination, die mit möglichen Teilschritten auf der Skala von einigen 10 ps bis wenigen ns erwartet werden.

Im Gegensatz dazu wurde für das Diarylmethan-Derivat Diphenylmethylchlorid (Ph_2CH-Cl) in einer Studie mit einer Zeitauflösung von $> 200 \text{ fs}$ von ultraschnellem homo- und heterolytischen Bindungsbruch innerhalb 1 ps berichtet [Lip98]²⁶; in polarer

²⁵ In der Arbeitsgruppe von K. S. Peters wurden Ph_2CH-X mit den Abgangsgruppen $X = Cl$ [Pet94, Den95, Dre96, Lip96b] und Br [Dre96, Dre96b] sowie 3-methoxy-Diphenylmethylverbindungen mit den Abgangsgruppen Cl [Lip96] beziehungsweise Acetat [Pet05] untersucht.

²⁶ Ergebnisse dieser Veröffentlichung widersprechen teilweise Aussagen früherer Arbeiten von Peters, die aus Messungen geringerer Zeitauflösung abgeleitet wurden.

Umgebung soll neben dem direkten Pfad zum CIP ein Teil der GRP über intermolekularen ET auf der Skala von 10 ps die Ionenpopulation weiter erhöhen [Dre96b, Lip96]; dies wurde für $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ direkt aufgelöst [Lip98]. Die Entwicklung der Ionenpaare im Grundzustand wurde mit einer Zeitauflösung von mehreren 10 ps in einigen Arbeiten untersucht. Die verschiedenen Prozesse wurden bisher nicht hinsichtlich ihrer spektralen Signaturen untersucht. Es existieren lediglich transiente Spektren zu $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$, die 25 ps und 4 ns nach ps-Anregung aufgenommen wurden [Pet94] sowie zu zwei 3-methoxy- $\text{Ph}_2\text{CH-Acetat-Derivaten}$ nach 100 ps. Der Zerfall der Absorption von Ph_2CH^+ [Den95, Dre96, Pet94] und eng verwandter Derivate [Lip96, Lip96b, Pet05] wurde mit einem Modell angepasst, das ausgehend vom CIP die weiteren Zustände Diarylmethyl-X, SSIP und FIP beinhaltet mit teils reversiblen Konversionspfaden zwischen diesen Zuständen (Abbildung 5.6). Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Extinktionskoeffizienten von CIP, SSIP und FIP identisch sind, dass das CIP über die beiden Kanäle der Photodissoziation instantan gebildet wird und auch noch zu Beginn des experimentellen Beobachtungsfensters nach mehreren 10 ps als solches vorliegt. Die Raten, die über Photoanregung zum CIP führen, wurden nur für $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ [Lip98] bestimmt und wurden im Modell nicht berücksichtigt. Über temperaturabhängige Studien wurde aus diesem Ratenmodell kürzlich ein quantitatives Reaktionsprofil zum $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus einiger $\text{Ph}_2\text{CH-Derivate}$ abgeleitet [Pet05]. In zwei Übersichtsartikeln diskutiert K. S. Peters die Natur der Prozesse, die er auf Grund der beschriebenen Arbeiten mit der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität verbindet [Pet07a, Pet07b].

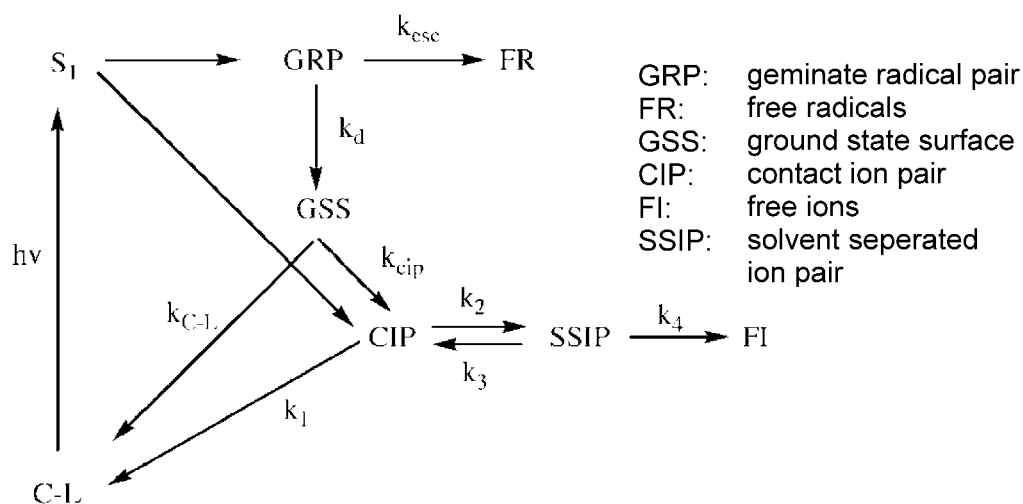


Abb. 5.6: Schema zur Photodissoziation und der Reaktivität der Fragmente von Diarylmethyl-X (hier als C-L bezeichnet) in polarer Umgebung, entnommen aus Referenz [Pet05]: k_i bezeichnet die Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechenden Interkonversionen zwischen den verschiedenen Formen der Radikale und Ionen.

Echtzeitbeobachtung der Photolyse zu schwach elektrophilen Diarylcarbenium Ionen und ihre geminate Rekombination

Die bisher in der Arbeitsgruppe von K. S. Peters untersuchten Diarylmethylsysteme bestehen aus Diarylcarbenium Ionen, die Teil von Prof. Mayr's Referenzskala sind mit Elektrophilieparametern von $E = 5,90$ (Ph_2CH^+) beziehungsweise $0,00$ (3-methoxy- Ph_2CH^+).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diarylmethan-Derivate mit korrespondierenden Kationen wesentlich geringerer Reaktivität untersucht: $(\text{mor})_2\text{CH}^+$ mit $E = -5,53$ und $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ mit $E = -8,76$ (Strukturformel siehe Abbildung 5.2) mit NO_2^- als Abgangsgruppe beziehungsweise potentiellern Rekombinationspartner. Erstmals wurden die Dissoziations- und mögliche Rekombinationsprozesse von Diarylmethan-Derivaten auch über ihre spektrale Signatur verfolgt.

Die in Acetonitril gelösten Proben von $\text{Ar}_2\text{CH-NO}_2$ wurden gemäß dem Prozedere für die Laser-Flash-Messungen der bimolekularen Kinetiken präpariert (Anhang 5). Um bei UV-Anregung und sichtbarer Abfrage fs-Zeitauflösung zu gewährleisten, wurde in einer Durchflussküvette mit einer Schichtdicke von $120\ \mu\text{m}$ gemessen. Die Konzentration der Lösung der Salze $\text{Ar}_2\text{CH-BF}_4$ wurde daher um eine Größenordnung gegenüber den Laser-Flash-Messungen erhöht.²⁷ Mischen mit einer Lösung des Salzes $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$ im zehnfachen Überschuss entfärbt die auf Grund der Kation-Absorption blaue Lösung vollständig. Die photoinduzierte Absorptionsänderung von $\text{Ar}_2\text{CH-NO}_2$ wurde bei $260\ \text{nm}$ ausgelöst und mit einer Zeitauflösung um $200\ \text{fs}$ im Sichtbaren bis zu $500\ \text{ps}$ abgefragt. Wie Abbildung 5.7 zeigt, bildet sich im Spektralbereich der von Dauerstrichmessungen bekannten Absorption des $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ innerhalb von $2\ \text{ps}$ eine Absorptionsbande heraus. Auf dieser Zeitskala nimmt im übrigen Detektionsbereich eine unspezifische transiente Absorption ab. Während die Amplitude der Absorptionsbande nach $2\ \text{ps}$ zum Großteil bereits ausgebildet ist, sind Form und Position noch Änderungen unterworfen. Die Spektren nach $100\ \text{ps}$ (nicht dargestellt) und $400\ \text{ps}$ sind im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich und stimmen mit der Form des Dauerstrich-Spektrums von $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ in Acetonitril sehr gut überein. Die Position des Maximums der transienten Absorption auf dieser Zeitskala ist gegenüber der Dauerstrichabsorption um $\sim 5\ \text{nm}$ rot verschoben. Eine Absorptionsabnahme der Kationabsorption ist auf dem beobachteten sub-ns Zeitbereich nicht aufzulösen.

Die spektrale Entwicklung auf der ps-Skala kann mit typischen Relaxationsprozessen nach Photoanregung einer organischen Verbindung erklärt werden kann. So ist das Spekt-

²⁷ auf $1,41 \cdot 10^{-3}\ \text{mol / L}$ für $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2^-$ und $1,19 \cdot 10^{-3}\ \text{mol / L}$ für $(\text{mor})_2\text{CH-NO}_2^-$.

rum nach 2 ps noch einige Nanometer gegenüber der Signatur nach 10 ps rotverschoben. Dies könnte mit der abschließenden Solvation des generierten Kations beziehungsweise des Ionenpaares in Acetonitril erklärt werden. Auf jeden Fall ist die weitere Abnahme der Absorption in der langwelligen Flanke der Bande und die simultane Ausbildung der spezifischen Absorptionssignatur des Kations ein deutlicher Hinweis auf ein Abkühlen von hoch angeregten Schwingungsmoden (*Vibrational Cooling*) [Kin01, Kov01, Len94, Liu03, Sen93]. Die leicht rotverschobene Absorption auf der sub-ns-Skala gegenüber der Dauerstrichabsorption des Kations kann auf die stärkere Solvation des freien Kations gegenüber dem Ionenpaar zurückgeführt werden: Die Stabilisierung des Kations als isolierte Elementarladung durch die polare Lösungsumgebung (Ion-Dipol-Wechselwirkung) wird entsprechend stärker ausfallen als die des Kations mit geringem Abstand zum Anion, da das Ionenpaar einen Dipol darstellt und so die Coulombfelder mit abnehmendem Ionenabstand stärker abgeschirmt werden (Dipol-Dipol-WW). In Referenz [Pet07a] wurden die Grundzustandsenergien der als SSIP und CIP identifizierten transienten Zustände aus den Kinetiken in Acetonitril abgeleitet. Im Falle des $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ soll das SSIP um 2 kcal / mol ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) stabiler als das CIP sein. Ist die Elementarladung des Kations im Grundzustand stärker lokalisiert als im angeregten Zustand des detektierten optischen Übergangs, so resultiert eine stärkere Solvation in einer Blauverschiebung der Kationabsorption (analog zum Energieschema in Kapitel 4, Abbildung 4.3).

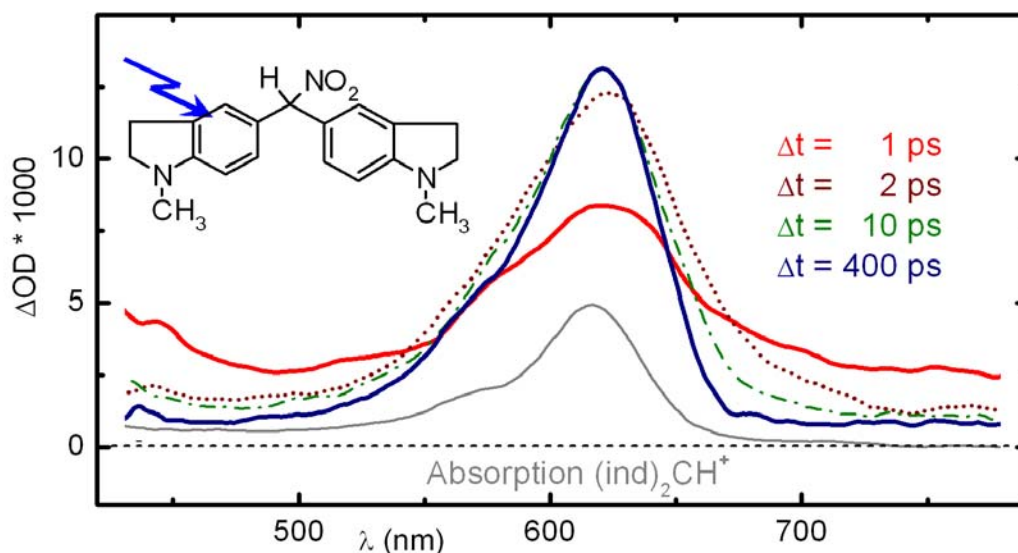


Abb. 5.7: Transiente Absorptionsspektren von $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2$ in Acetonitril nach Anregung bei 260 nm zu den angegebenen Verzögerungszeiten. Die Dauerstrich-Absorption des $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ zum Vergleich in grau.

Die spektrale Evolution gibt offensichtlich die ultraschnelle Photolyse von $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2$ zu $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ wieder, begleitet von Relaxationsprozessen der ionischen Fragmente in der Lösungsumgebung. Die Dynamik dieser Prozesse wurde bei mehreren Wellenlängen im Sichtbaren verfolgt (siehe Abbildung 5.8).

Die Absorption in der Bande des Kations bei 610 nm bildet sich zu einem Anteil von über 90 % mit einer Zeitkonstanten von 400 fs aus. Fernab dieser Bande nimmt die innerhalb des Anregungspulses entstandene *ESA* mit einem im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit identischen exponentiellen Zeitverhalten von ~ 400 fs ab. Die Dynamik wird mit der heterolytischen Photodissoziation des Diarylmethan-Derivats assoziiert. Sie beinhaltet neben dem ET vom angeregten Aryl-Chromophor zur Nitritgruppe und dem damit einhergehenden Bindungsbruch auch die Planarisierung der Tetraederstruktur. So kommt die Absorption der Diarylcarbenium Ionen im Sichtbaren gegenüber der UV-Absorption der Diarylmethan-Form durch die Ausdehnung des π -Elektronensystem durch den Wechsel der Hybridisierung des zentralen C-Atoms von sp^3 zu sp^2 zu Stande. Die planare Gerüststruktur des Kations mit auf Grund ihrer sterischen Wechselwirkung gegeneinander verdrehten Phenylringen wurde kürzlich durch CASSCF Rechnungen bestätigt [Fin08].

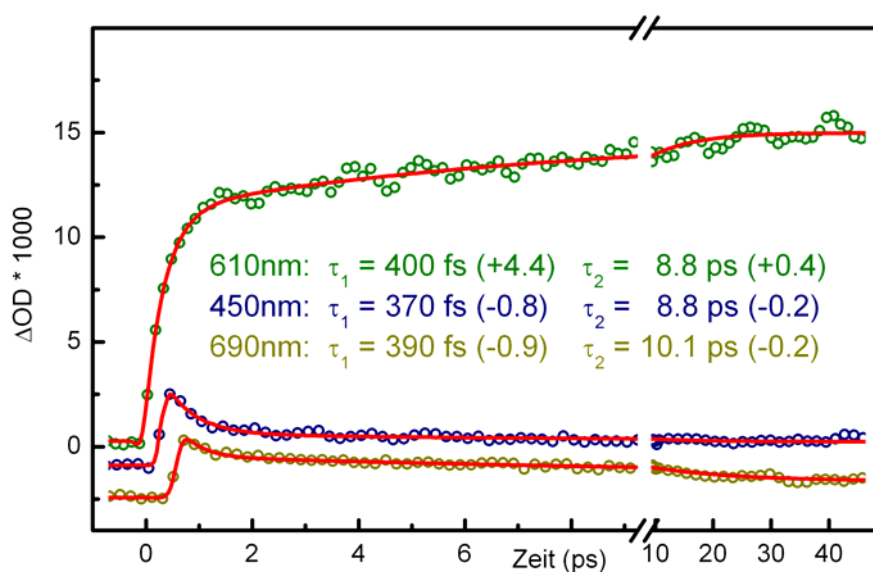


Abb. 5.8: Photoinduzierte Absorptionsänderung von $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2$ in Acetonitril abgefragt bei 450, 610 und 690 nm nach Anregung bei 260 nm. Das zeitliche Verhalten kann jeweils am besten biexponentiell angepasst werden (rote Fitkurven). Angegeben sind die ermittelten Zeitkonstanten und die absoluten Amplituden der Fitfunktionen.

Die Absorption bei 610 nm nahe am Maximum der Kationabsorption steigt mit einer Zeitkonstante von 8,8 ps auf den Wert an, der dann auf der sub-ns Skala konstant bleibt. Mit gleichem Wert nimmt die Absorption bei 450 nm ab. Die transienten Spektren auf der

ps-Skala steigen zum Violetten hin leicht an; dies kann mit der Absorption des Radikals $(\text{ind})_2\text{CH}^\cdot$ erklärt werden, dessen Maximum bei ~ 400 nm erwartet wird.²⁸ Bei 450 nm wird die Population der Radikale im langwelligen Ausläufer dieser Bande abgefragt. Die Abnahme der Radikalabsorption bei gleichzeitiger Absorptionszunahme der Kationabsorption steht im Einklang mit dem vorgeschlagenen ET zwischen dem GRP, der zum Ionenpaar führt. Von ähnlichem zeitlichen Verhalten dieser Interkonversion wurde für $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ berichtet [Pet98]. Allerdings findet auf dieser Zeitskala auch das *Vibrational Cooling* statt. So führt die ultraschnelle Dissoziation aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand dazu, dass ein Großteil der photonischen Anregungsenergie in Schwingungsenergie des Grundzustandes umgewandelt wird. Auf der ps-Skala hat sich bereits eine Besetzung der Schwingungsmoden gemäß der erhöhten Temperatur innerhalb des Moleküls eingestellt – die resultierende Schwingungsanregung ist thermisch entsprechend dem aktuellen Energiegehalt des Moleküls. Durch Kollisionen mit benachbarten Lösungsmittelmolekülen wird Energie an die Umgebung abgegeben bis das molekulare System mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht vorliegt. Dieser Abkühlvorgang des heißen Kations manifestiert sich in der spektralen Evolution als eine Blauverschiebung und spektrale Einengung einer gegenüber Raumtemperatur verbreiterten Bande bis die Form des Dauerstrichspektrums erreicht wird. Die Dynamik und Vorzeichen der Absorptionsänderung wird so auf Grund des *Vibrational Cooling* wellenlängenabhängig: Während die Absorption um das Maximum der Dauerstrichabsorption ansteigt, nimmt sie in der langwelligen Flanke ab. Die Zeitkonstanten werden dabei zur Flanke hin größer – hier wurde bei 690 nm ein Zerfall mit ~ 10 ps beziehungsweise bei 645 nm mit 17 ps gemessen.

Der Absorptionsanstieg am Maximum der Kationabsorption ist also nicht nur auf einen Populationstransfer vom GRP zum IP zurück zu führen, sondern auch auf den Abkühlvorgang des heißen Grundzustands. Das Kation $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ bildet sich zu deutlich über 90% direkt über die heterolytische Dissoziation aus. Die Photodissoziation von $(\text{mor})_2\text{CH-NO}_2$ zeigt ähnliches Verhalten sowohl hinsichtlich der Dynamik, die ebenfalls von Relaxationsprozessen begleitet wird, als auch der starken Bevorzugung des heterolytischen Pfades (siehe Abbildungen 5.9). So bildet sich die Absorption des Kations zu einem großen Anteil innerhalb der ersten ps heraus, nach 5 ps ist das Maximum bereits ausgebildet. In der langwelligen Flanke der Absorptionsbande ist die spektrale Evolution des *Vibrational Coolings* zu erkennen. Nach 10 ps nimmt die Absorption in der Bande des Kations deutlich ab, während vor allem im blauen Spektralbereich hin zur möglichen Absorption des Radikals das Signal auf der 100 ps Skala nahezu konstant bleibt.

²⁸ Der erste optische Absorptionsübergang der Diarylmethylradikale ist um 7500 bis 9500 cm^{-1} höher energetisch als der der entsprechenden Kationen (siehe [Bar90]).

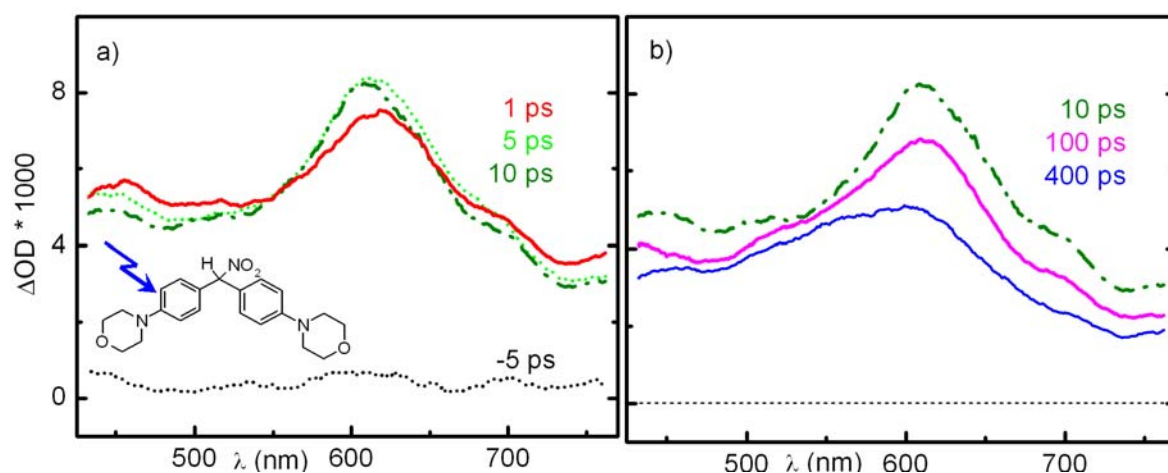


Abb. 5.9: Transiente Absorptionsspektren von $(\text{mor})_2\text{CH-NO}_2$ in Acetonitril nach Anregung bei 260 nm zu den angegebenen Verzögerungszeiten. a) Ausbildung der Absorptionsbande des Kations um 610 nm auf der ps-Skala b) Einsetzender Zerfall der Kationabsorption.

Die Prozesse der Photodissoziation inklusive der Relaxationsprozesse können in Acetonitril 30 ps nach Anregung als abgeschlossen gelten wie insbesondere die Dynamik von $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ zeigt. Absorptionsänderungen im Anschluss an diesen Zeitbereich geben daher ausschließlich mögliche Rekombinations-, Orientierungs- und Diffusionsprozesse wieder. Letztere sorgen über die Variation des Abstandes der ionischen Fragmente für unterschiedliche Solvation der Ionen.

Während die Kationabsorption von $(\text{ind})_2\text{CH}^+$ nach der Photodissoziation konstant bleibt, nimmt die von $(\text{mor})_2\text{CH}^+$ deutlich ab (siehe jeweils transiente Spektren und Abbildung 5.10). Im beobachteten Zeitfenster von 500 ps ist das zeitliche Verhalten praktisch linear, was darauf hindeutet, dass der Zerfall erst auf der ns-Skala beendet ist. Die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Kationen folgt dabei prinzipiell der gemäß Formel 5.1 berechneten Geschwindigkeitskonstanten k . So ergibt sich mit den bekannten Elektrophilieparametern E (siehe Abb. 5.2) sowie den in Kapitel 5.1 bestimmten Nukleophilieparameter s und N von NO_2^-

$$k = 1,2 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ für } (\text{ind})_2\text{CH}^+, \\ k = 2,5 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ für } (\text{mor})_2\text{CH}^+.$$

Die für $(\text{mor})_2\text{CH}^+$ beobachtete Zerfallskinetik kann nicht auf die Kombination von homogen verteilten Reaktanten zurückgeführt werden: Wird eine homogene Verteilung der Anionen und Kationen wie bei den thermisch aktivierten Reaktionen in Kapitel 5.1 angenommen, berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $k_{I\Psi}$ mit der ver-

wendeten Anion-Konzentration von $\text{NO}_2^- = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ lediglich zu $3,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ in starker Abweichung von der experimentellen Beobachtung.

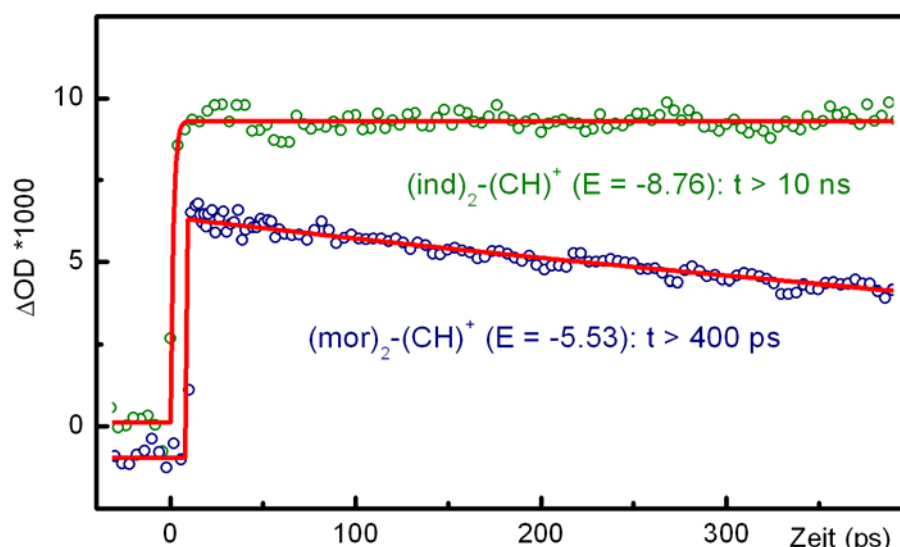


Abb. 5.10: Photoinduzierte Absorptionsänderung von $(\text{ind})_2\text{CH-NO}_2$ und $(\text{mor})_2\text{CH-NO}_2$ in Acetonitril abgefragt am Maximum der Kationabsorption nach Anregung bei 260 nm. Die Absorption des photolytisch generierten Kations ist konstant auf dem zugänglichen Messbereich (ind) beziehungsweise ist die Absorptionsabnahme erst zu längeren Zeiten abgeschlossen (mor). Der Elektrophilieparameter E als ein Maß für die makroskopische Reaktivität der Kationen ist jeweils in Klammern angegeben.

Diskussion der geminten Rekombination des Ionenpaares

Die tatsächliche Kinetik des $(\text{mor})_2\text{CH}^+$ Zerfalls auf der ns-Skala würde eine homogene Verteilung mit einer Konzentration von $\sim 2 \text{ mol L}^{-1}$ (bei angenommener exponentieller Zerfallsrate $k_{\text{I}\psi} = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) erfordern, entsprechend einem NO_2^- auf einem Volumen mit der Kantenlänge 10 Å und einem mittleren Abstand der Ionen von 15 Å. Die Konstellation eines CIP hingegen setzt eine räumliche Anordnung des Anions um das Reaktionszentrum des Kations voraus, die der gebundenen Anordnung ähnelt. Insbesondere sollten Anion und zentrales C-Atom nicht durch ein Lösungsmittelmolekül – hier Acetonitril mit einer Länge von $\sim 4 \text{ Å}$ und einer Breite von $\sim 3 \text{ Å}$ – getrennt sein. Das Anion sollte sich also zumindest in einem Volumen der Kantenlänge $\sim 5 \text{ Å}$ um das Reaktionszentrum aufhalten, um die Bedingung des CIPs zu erfüllen. Diese Bedingung würde bei einer homogenen Verteilung der Anionen einer Konzentration von 13 mol L^{-1} entsprechen und eine Zerfallsrate $k_{\text{I}\psi} = 3,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ erwarten lassen. Die diffusive Trennung der Reaktanten auf der Skala von 100 ps bis einige ns verlangsamt die Zerfallskinetik auf jeden Fall und vermin-

dert die Effizienz der Rekombination, kann aber das tatsächlich beobachtete Verhalten alleine nicht erklären.

Diese groben Abschätzungen weisen darauf hin, dass die ionischen Fragmente bereits wenige ps nach Dissoziation nicht mehr im direkten Kontakt stehen und die beobachtete geminate Rekombination nicht (oder zumindest nicht ausschließlich) aus dem direkten Kontakt der Reaktanten heraus erfolgt. Diese Vermutung wird gestützt von einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Photodissoziation von kovalent gebundenen Molekülen in Lösung (siehe zum Beispiel [Bur92, Hup90, Lar02, Raf94, Tho01]). Die Arbeiten zeigen, dass direkt nach Photodissoziation die anfängliche Population der Fragmente im Kontakt durch geminate Rekombination, aber auch über das Entkommen der Fragmente aus dem Lösungsmittelkäfig (*solvent cage escape*) entvölkert wird. So tragen die Fragmente einen Teil der Photonenenergie als Translations- und Rotationsenergie, die über Stöße an das Lösungsmittel abgegeben wird. Dadurch stellt sich innerhalb weniger ps eine bestimmte Abstandsverteilung der Fragmente ein - häufig als Thermalisationslänge bezeichnet - die in Abhängigkeit vom molekularen System, Lösungsmittel, Temperatur und Anregungsenergie im Bereich einiger Å bis nm liegt. Die Thermalisationslänge ist oft größer als der Onsagerradius der Reaktion, also der Bereich, innerhalb dessen das bindende Potential die thermische Energie der Umgebung übertrifft, so dass die Reaktion Diffusionsprozesse der Reaktanten voraussetzt. Experimentelle Arbeiten berichten von Rekombination der im Lösungsmittelkäfig verbliebenen Fragmente, die also im direkten Kontakt stehen, innerhalb der ersten ps beziehungsweise der experimentellen Zeitauflösung sowie von diffusiver geminater Rekombination auf der Skala 100 ps bis ns, abhängig von den Diffusionseigenschaften des Lösungsmittels und der Reaktanten [Hup90, Lar02, Raf94, Tho01].

Das Entkommen der Fragmente aus dem Lösungsmittelkäfig direkt nach Photodissoziation und das Thermalisieren ihrer kinetischen Energie auf der ps-Skala werden in den Arbeiten von Peters nicht diskutiert. Die Grundlage für seine Ratenmodelle zur Natur der dynamischen Prozesse der S_N1 -Reaktion – die Existenz des Ionenpaars im direkten Kontakt (CIP) auch mehrere 10 – 100 ps nach Photoanregung – [Den95, Drey96, Pet05, Pet07ab] ist somit zumindest fragwürdig. Für den Übergang vom CIP zum SSIP und vom SSIP zu den freien Ionen werden Raten etwas über 10^9 s^{-1} beziehungsweise etwas darunter angegeben. Die Raten, die in den Arbeiten mit dem Zusammenbruch des CIP zum $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ durch Ausbilden der kovalenten Bindung assoziiert werden, liegen für die untersuchten hoch reaktiven Derivate im Bereich von 10^9 s^{-1} .

Die Lineare-Freie-Enthalpie Beziehung aus Formel 5.1 gibt eine andere Größenordnung vor. So ergibt sich mit den aus Prof. Mayr's Datenbank entnommenen Nukleophilieparametern von Cl^- die entsprechende theoretische Reaktivität von Ph_2CH^+ ($E = 5,90$) zu k

$= 8,0 \cdot 10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, entsprechend die des 4,4'-Bis(methyl)benzhydrylium Ions ($E = 3,63$) zu $k = 3,1 \cdot 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei homogener Verteilung der Reaktanten sind die Reaktionen von Cl^- mit diesen und ähnlichen hochreaktiven Ar_2CH^+ also diffusionslimitiert, wie auch Bartl *et al.* [Bar91] experimentell gezeigt haben. Stehen die Reaktanten jedoch bereits im direkten Kontakt, so sollte sich die Bindung im ps Bereich ausbilden. Mögliche Orientierungsprozesse zur Ausrichtung der Reaktionszentren könnten die Reaktivität auf einige 10 ps limitieren.²⁹ Falls die ionischen Fragmente nach 100 ps noch im Kontakt stünden, sollten sie im Falle der hochreaktiven Systeme zu diesem Zeitpunkt bereits zu $\text{Ar}_2\text{CH-Cl}$ abreagiert sein. Dies steht im Widerspruch zu den in den Arbeiten von Peters beobachteten Kinetiken, die sich bis in den ns-Bereich erstrecken.

Diese Kinetiken sollten also wie im Falle der hier untersuchten Ar_2CH^+ geringer Reaktivität mit einer diffusiven geminaten Rekombination identifiziert werden, die aus einer charakteristischen, durch die Thermalisierung der Photoprodukte hervorgerufenen Abstandsverteilung heraus erfolgt. Die aus den temperaturabhängigen Kinetiken bestimmte Energiebarriere, die Peters ausschließlich mit dem Kollaps von CIP zum $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ assoziiert, sollten daher systematisch zu groß sein, da die beobachtete Rate auch die Desolvatation des räumlich getrennten Ionenpaares sowie einen diffusiven Anteil beinhaltet. Tatsächlich ist allein dieser Energiewert bereits im Bereich der makroskopischen Aktivierungsenergie E_a , die in [Min05] experimentell für die klassische bimolekulare Reaktivität von Ar_2CH^+ mit Cl^- bestimmt wurde und die als Summe der einzelnen Barrieren aufzufassen ist. So kann für Ph_2CH^+ in Acetonitril die Obergrenze von E_a aus der diffusionslimitierten Geschwindigkeitskonstante zu 3,3 kcal/mol abgeleitet werden [Bar91, Min05].³⁰ Die mit dem Kollaps des CIP identifizierte E_a beträgt in Acetonitril 3,2 kcal/mol. Für die Desolvatation desSSIP zum CIP sollen weitere 5 kcal/mol notwendig sein, der Schritt

²⁹ Ein Maß für die Rotation eines polaren Moleküls in polarer Lösung ist die Relaxationszeit der Rotation, die sich nach Debye für ein dielektrisches Kontinuum gemäß $\tau = 4\pi\eta^* r^3/kT$ berechnet [Deb29]. Für Ph_2CH^+ in Acetonitril ergibt sich mit einem geschätzten (sphärischen) Molekülradius $r = 3 \text{ \AA}$ $\tau = 10 \text{ ps}$. Da das Reaktionszentrum der Carbokationen gut zugänglich ist, insbesondere von beiden Seiten der Molekülebene, sollte der Einfluss von Orientierungsprozessen der Reaktanten im räumlichen Kontakt auf die Reaktionskinetik gering sein.

³⁰ Die Rate für Diffusionslimitierte Reaktionen in Acetonitril wurde auch mit der neuen Laser-Flash-Apparatur an hoch reaktiven Kombinationen von $(\text{tol})_2\text{CH}^+$ mit den Nukleophilen NO_2^- und OCN^- bestimmt (siehe Kapitel 5.1). Die (identischen) Raten sind mit $2,5 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geringfügig größer als der in [Bar91] angegebenen Wert $2,2 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer oberen Grenze der Aktivierungsenergie von 3,2 kcal/mol.

vom FIP zum SSIP soll mit einer Rate auf der ns-Skala stattfinden.

Der gesamte Energieaufwand des S_N1 -Mechanismus von den (freien) Reaktanten zum Produkt, den Peters aus dem komplexen Ratenmodell der vom Lösungsmittel moderierten geminaten Rekombination ableitet, übersteigt somit deutlich den über die Reaktivität der homogen verteilten Reaktanten bestimmten Wert. Letzterer wurde gemäß der konventionellen Übergangszustands-Theorie berechnet, also unter der Annahme, dass während der Reaktion das thermodynamische Gleichgewicht mit der Umgebung nicht verlassen wird. Der präexponentiellen Faktor A bestimmt sich so zu $k_B T/h = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 2). Dieser Wert ist geringfügig größer als der präexponentielle Faktor, der mit dem Kollaps des CIP assoziiert wird [Pet05]. Berücksichtigung dieser Tatsache verringert die obere Grenze der gesamten Aktivierungsenergie.

Um die Prozesse der geminaten Rekombination richtig zu beschreiben, muss die Thermalisierung der Fragmente nach der Photodissoziation mit einbezogen werden. Peters' Modell muss daher auch um einen diffusiven Term erweitert werden, der zur Annäherung der Reaktanten führt und dabei die verschiedenen Solvationszustände des mehr oder weniger getrennten Ionenpaares berücksichtigt. Das Reaktionsschema zur Photodissoziation von Diarylmethan-Derivaten und den Folgeprozessen ist in Abbildung 5.11 mit den Modifikationen, die auf den präsentierten experimentellen Ergebnisse und quantitativen Überlegungen beruhen, dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass das Konzept von CIP und SSIP die tatsächlichen Verhältnisse stark vereinfacht und jeweils eine Vielzahl von geometrischen Anordnungen des Ionenpaares beinhaltet.

Die Abstandsverteilung der Fragmente nach der Thermalisierung ist ein zentraler Parameter mit starkem Einfluss auf die Kinetiken. Die Reaktionskinetiken sollten daher auch in Abhängigkeit der Anregungsenergie studiert werden, um so eine zu erwartende Korrelation mit der charakteristischen Thermalisationslänge aufzudecken. Eine Studie zur Photon-Ionisation von Wasser zeigt, wie die Anregungsenergie die Thermalisierungslänge des solvatisierten Elektrons und somit die Wahrscheinlichkeit der geminaten Rekombination bestimmt [Ell06]. Über die Variation der Reaktivität, die mit der Reihe der klassifizierten Ar_2CH^+ möglich ist, sollten die diffusen und reaktiven Anteile voneinander getrennt und ein quantitatives Energieprofil für den S_N1 Mechanismus mit seinen mikroskopischen Einzelschritten abgeleitet werden können. Dabei darf die Dynamik der homolytischen Photodissoziation, die über den langsameren Pfad zur Population der Ionen führt, inklusive der Relaxationsprozesse mit der wellenlängenabhängigen Dynamik nicht vernachlässigt werden. An diese Prozesse knüpft die Rekombination direkt an, so dass deren Raten durch die Primärdynamik verfälscht werden können. Unter Berücksichtigung dieser Beiträge sollte auch die Frage des dominanten Mechanismus bei der Bindungsbildung polarer Reaktionen geklärt werden können, beziehungsweise wann welcher Mechanismus domi-

niert: ET zwischen den ionischen Fragmenten und anschließende Reaktion zwischen den neutralen Radikalen oder direkte Koordination der Ionen begleitet von einer Umverteilung der Elektronendichte. Eine Studie zur makroskopischen Reaktivität von Carbokationen mit π -Nucleophilen kommt zu dem Schluss, dass für diese spezifische Klasse von Reaktionen der polare Mechanismus und nicht der *Outersphere-ET* ausschlaggebend ist [Pat05].

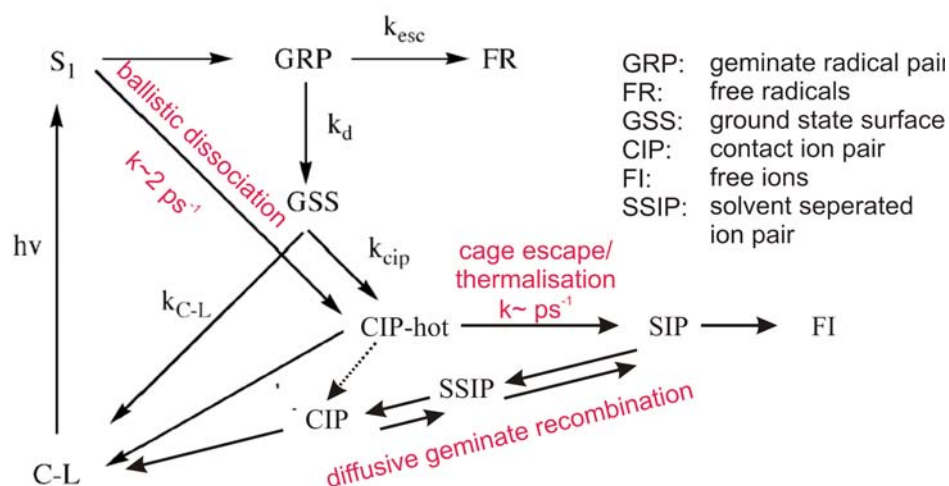


Abb. 5.11: Modifiziertes Modell zur Photodissoziation und der Reaktivität der Fragmente von Diarylmethyl-X (als C-L bezeichnet) in polarer Umgebung: Nach der ultraschnellen, ballistischen Photodissoziation tragen die Fragmente kinetische Energie (CIP-hot) mit sich, die innerhalb weniger ps im Umkreis einiger Å thermalisiert wird. Auf dieser Zeitskala konkurriert die geminate Rekombination der direkt benachbarten ionischen Fragmente mit deren Entkommen aus dem Lösungsmittelkäfig (SIP). Die primäre Abstandsverteilung, die sich während der Thermalisierung einstellt, ist ausschlaggebend für die Kinetik der weiteren Prozesse, der diffusiven geminaten Rekombination, die von der Solvation moderiert wird, und der endgültigen Trennung durch das Lösungsmittel.

Diskussion der photolytischen Ionenpaarbildung

Die photolytischen Pfade zum Ionenpaar aus dem Edukt $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ können als die inversen Prozesse der beiden Mechanismen der Bindungsbildung im Grundzustand verstanden werden. Das Bild der Photodissoziation von Diarylmethan-Derivaten, das Peters an $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ entwickelt hat [Lip98], kann mit den neuen Messungen an zwei Derivaten mit deutlich stabileren Kationen im Wesentlichen bestätigt werden. Die Dynamiken sind vergleichbar: der heterolytische (polare) Bindungsbruch liegt auch hier im sub-ps Bereich, der indirekte Pfad über Homolyse und anschließenden ET zwischen den Radikalen führt

mit etwa 10 ps zu den ionischen Fragmenten. Allerdings scheint die Effizienz der Pfade zum Ionenpaar stark von der Substitution abzuhängen: Der Anteil der Homo- zu Heterolyse an der Bildung des Ionenpaares liegt im Falle der Derivate mit den stabilen Kationen unter 1:9. Im Falle von $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ hingegen deutet die Absorptionsdynamik des Kations auf ein gleichberechtigtes Entstehen über die parallelen Kanäle hin [Lip98]. Präzisere quantitative Aussagen können zu $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ nicht getroffen werden, da die Evolution nicht spektral aufgelöst wurde und so die Relaxationsprozesse, die über ein Schieben der Bande auch zu einem Anstieg der Absorption um das Maximum beitragen, nicht vom Populationstransfer getrennt werden können. Wie im vorangehenden Abschnitt an Hand der ersten transienten Spektren zur Photodissoziation von $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ gezeigt wurde, führt insbesondere das *Vibrational Cooling* zu einem Beitrag auf der Zeitskala der Ionenpaarbildung über den homolytischen Pfad.

Für die höhere Effizienz des heterolytischen Bindungsbruchs kann die höhere Elektron-Donorstärke der Substituenten an den Arylringen verantwortlich gemacht werden, die insbesondere durch das beteiligte N-Atom mit dem freien Elektronenpaar zustande kommt.³¹ Dies soll qualitativ durch eine quantenmechanische Beschreibung der Photoreaktion verdeutlicht werden, die sich auch auf die Erkenntnisse einer kürzlich veröffentlichten theoretischen Studie zur Photodissoziation von $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ in Gasphase stützt [Fin08]. Die Erkenntnisse der Modellrechnungen in Gasphase können auf Grund der bekannten Inversion von ionischen und radikalischen Energieniveaus nicht generell auf die Reaktivität in polarer Umgebung übertragen werden. Die Orbitale, die an den Initialschritten beteiligt sind, sollten prinzipiell die gleichen sein: Durch den UV-Anregungspuls wird der π^* -Zustand eines der Arylringe bevölkert. Ladungstransfer zur σ -Bindung des zentralen C-Atoms mit der Abgangsgruppe führt zur Besetzung des anti-bindenden σ^* -Zustands (siehe Schema in Abbildung 5.12). Der Kopplungsmechanismus zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen, die im Grundzustand klar voneinander getrennt sind, wird in Kapitel 8.1 im Vergleich der Polyarylmethylsysteme diskutiert. Durch die Besetzung des σ^* -Orbitals wird die Bindung destabilisiert. Die Linearkombinationen der σ - und σ^* -Orbitale können entkoppeln und Charakter der Atom-ähnlichen p-Orbitale annehmen. Dabei wechselt das zentrale C-Atom seine Hybridisierung von sp^3 nach $\text{sp}^2 + \text{p}$, einhergehend mit Planarisierungsbewegungen der Gerüststruktur. Ausschlaggebend für die Besetzung der Atomorbitale beim Bindungsbruch sind die (relativen) energetischen Niveaus der beiden Atomorbitale, die die Stabilität der Bindung und den Beitrag der beteiligten Atomorbitale

³¹ Die Abgangsgruppe Cl^- und NO_2^- sind ähnlich hinsichtlich der Eigenschaften, die bei der Photolyse von Belang sein können: Elektronegativität ($\text{Cl}^- = 3,17$; $\text{NO}_2^- = 3,17$) [Mat02a], Reaktivität bzw. Stabilität gemäß Mayr's Nukleophilie-Skala ($N = 17,2$ für beide Ionen).

an den Molekülorbitalen bestimmen. Mit steigender Elektronegativität eines Atoms oder einer funktionellen Gruppe wird das jeweilige Orbitalniveau abgesenkt. Die höhere Elektronendonorstärke der Arylmethylgruppe der hier untersuchten Derivate führt zu einer Erhöhung des Energieniveaus des entsprechenden Atomorbitals am zentralen Kohlenstoff. Dadurch wird der Beitrag des Atomorbitals der Abgangsgruppe am bindenden Molekülorbital erhöht, so dass der polare Bindungsbruch, bei dem die beiden bindenden Elektronen an die Abgangsgruppe gehen, wahrscheinlicher wird.

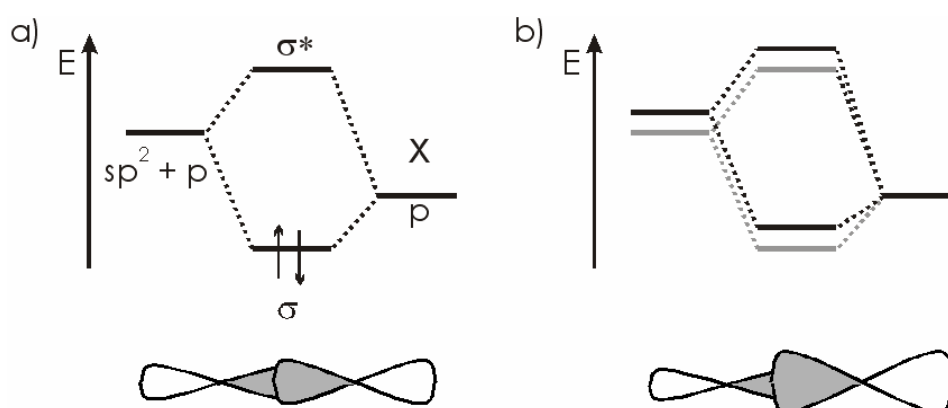


Abb. 5.12: a) Orbitalschema zur σ -Bindung zwischen einem Methan-Derivat und einer elektronegativen Abgangsgruppe X. Die Elektronegativität der Bindungspartner bestimmt die Energieniveaus der Atomorbitale, aus denen die Molekülorbitale linear kombiniert werden, und somit den Anteil der Atomorbitale an den Molekülorbitalen. b) Schema für eine Verbindung mit erhöhter Elektronendonorstärke (schwarz) am Methan-Derivat.

In dieser Arbeit wurde die Evolution der Population der Kationen beobachtet, die Absorption der Radikale liegt im UV und somit außerhalb des Beobachtungsfensters des Saphir-Kontinuums. Die Photodissoziation von Diarylmethan-Derivaten einschließlich der Entwicklung der Radikale wird von Dipl. Phys. Dipl. Chem. Cord Elsner und Dipl. Phys. Christian Sailer mit dem während dieser Arbeit implementierten, CaF_2 -Kontinuum basierten Breitbandspektrometer (Kapitel 3.1) untersucht. Der hier aufgedeckte, messbare Einfluss der Substitution auf die photolytische Ionenpaarbildung und die geminate, diffusive Rekombination verdeutlicht das Potential der klassifizierten $\text{Ar}_2\text{CH-X}$ für die Klärung der fundamentalen Prozesse von Bindungsbruch und -bildung. Die Evolution der Produkte von Homo- und Heterolyse, des ET zwischen den Radikal-Fragmenten und der geminaten Rekombination sollte in Echtzeit für verschiedene Derivate zu beobachten sein. Über ihre

spektralen Signaturen sollte die Entwicklung der Populationen von physikalischen Relaxationsprozessen getrennt werden können und Geschwindigkeit und Effizienz der reaktiven Schritte quantifiziert werden können. Damit sollte es möglich sein, Korrelationen zwischen diesen experimentellen Werten der Reaktivität und molekularen Parametern aufzudecken und ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen der Teilschritte der fundamentalen S_N1 -Reaktion und ihres photochemischen Pendants zu entwickeln.

6 Die photochrome Familie der Dihydroazulene

Photochrome Moleküle gelten als besonders interessante organische Verbindungen, da sie nach Photoanregung ihre strukturelle Konfiguration und die damit verbundenen physikalischen Eigenschaften signifikant aber reversibel ändern und somit fundamentale Schalttereigenschaften innehaben [Bou01, Dür90, Fer01, Gus06, Iri00,]. In diesem Sinn werden auch die Arylmethan-Derivate aus Kapitel 5 als photochrom bezeichnet, da durch die Lichtanregung eine Konfigurationsänderung mit entsprechend neuen Absorptionscharakteristika ausgelöst wird, die sich reversibel - hier durch thermische Anregung der bimolekularen Reaktion - zum Ausgangszustand zurückführen lässt. Vertreter dieser Art von monostabilen photochromen Molekülen finden Anwendung in den sogenannten phototropen Brillengläsern, die sich auf UV-Einstrahlung hin abdunkeln und bei Abwesenheit von UV-Licht thermisch aufhellen. In Hinblick auf optoelektronische Anwendungen wie Datenspeicherung und -verarbeitung hingegen sind Moleküle erwünscht, die bei Raumtemperatur kontrolliert in ihre verschiedenen Schalterzustände überführt werden können, die also thermisch bistabil sind und nur durch Absorption eines Lichtquants (oder mehrerer Lichtquanten) im UV-Vis ihre Konfiguration ändern.

Das Potential photochromer organischer Moleküle lässt sich aus den natürlichen Grenzen der Halbleiterelektronik ableiten: Anders als bei diesen makroskopischen Schalterelementen ist im Prinzip eine Optoelektronik auf der Größenskala eines einzelnen Moleküls möglich. Schaltgeschwindigkeiten sind vorstellbar bis hinab in den Femtosekunden Bereich entsprechend der möglichen Dynamik einer photochemischen Reaktion. Im Gegensatz zu den logischen Einheiten der klassischen Elektronik kann die Struktur und somit Funktionalität der organischen Moleküle gezielt durch ihre Synthese kontrolliert werden. Über den Schaltzustand können Eigenschaften wie Lumineszenz, Brechzahl, Redox-Potentiale und elektrische Leitfähigkeit gesteuert werden. Dies eröffnet ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten von photochromen Moleküle und der mit ihnen verwirklichten funktionellen Systeme in Hinblick auf eine moderne Molekular-Elektronik und – Photonik [Bal03, Ray02, Ray05].

Die molekularen optoelektronischen Einheiten erfordern für viele potentielle Anwendungen wie ihre klassischen Pendants höchst effiziente Schaltausbeuten in beiden Richtungen bei vernachlässigbarer Ermüdung und hohen Lebensdauern der Schaltzustände. Trotz großer Anstrengungen solch optimierte photochrome Moleküle zu synthetisieren konnte bisher für keine der weit verbreiteten und in vielen empirischen Studien untersuchten photochromen Familien der Diarylethene [Iri00a, Mat04, Tia04], Fulgide [Sei97,

Yok00] und Spiro-oxazine oder – pyrane [Ber00] ein Vertreter gefunden werden, der diese erforderlichen Eigenschaften vereint. An einem Spirobenzopyran-Derivat mit einem auf der Minuten-Skala thermisch stabilen Merocyanin-isomer wurde ein selektiv wiederbeschreibbares drei-dimensionales Speicherelement mit einer Speicherdichte von $6.5 \cdot 10^{12}$ bits / cm³ realisiert [Par89]³². Das drei-dimensionale Schreiben, Lesen und Löschen wird durch Zwei-Photonen-Anregung über virtuelle Niveaus möglich. Neben den bekannten Ermüdungserscheinungen der Spiropyran und ihrer geringen thermischen Bistabilität bestand ein beschränkender Faktor dieser Speichereinheit darin, dass beim Auslesen über die Fluoreszenz des Schaltzustandes die Information teilweise gelöscht wurde. Modernere Speicherszenarien sehen zerstörungsfreie Auslesetechniken über spezifische Infrarotabsorption oder die durch den Schaltzustand modulierte Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen vor [Cor06, Kaw00, Mal07, Tia04]. Für solche Anwendungen werden momentan Diarylethen-Derivate als besonders viel versprechend angesehen, da ihre beiden bei Raumtemperatur stabilen Grundzustände durch Photoanregung mit Quantenausbeuten von einigen 10 % ineinander überführt werden können und dabei auch nach 10⁴ Schaltzyklen keine Ermüdungserscheinungen auftreten. Diese photochrome Familie unterliegt allerdings einer fundamentalen Beschränkung der Quantenausbeute durch eine nicht-reaktive Konformation des Grundzustandes, die nicht ohne weiteres unterdrückt werden kann.

Zur Optimierung von Schalteigenschaften existierender photochromer Derivate werden Möglichkeiten der Laser-Kontrolle diskutiert [Gep04, Gep06, Tam06]: Mit an die Energietopologie angepassten Laserpulsen sollen die Ausbeuten und Geschwindigkeiten der Photoisomerisierung maximiert werden. Auch bei hohem Aufwand unterliegt diese Methode allerdings prinzipiellen technologischen Beschränkungen hinsichtlich der Unterstrukturen und der Gesamtdauer des elektromagnetischen Feldes und seiner spektralen Verteilung [Gos03, Hac03, Schr06] und ist in erster Linie auf die initialen Schritte beschränkt. Die Anpassung der Laserpulse an die Energielandschaft sollte daher als komplementärer Ansatz zur Optimierung der Energielandschaft über Substitution gelten.

Da es sich bei den typischen photochromen Molekülen um organische Verbindungen mittlerer Größe (mit über 30 Atomen) mit einer Vielzahl von Substitutionsmöglichkeiten handelt, erfordert auch der synthetische Ansatz die Kenntnis der Prozesse, die die Reaktivität steuern. Auf dem Weg zu einem molekularen Schalter basierend auf einem photochromen Derivat müssen die physikalischen Schaltereigenschaften mit den molekularen Parametern korreliert werden, die diese bestimmen. Die angestrebten Schaltereigenschaf-

³² Das theoretische Limit eines zwei dimensional optischen Speichers ist $3.5 \cdot 10^8$ bits / cm² bei einer Speicher Wellenlänge von 532 nm.

ten setzen folgende mikroskopischen Eigenschaften voraus, die in Abbildung 6.1 veranschaulicht werden:

1. Eine geringe oder verschwindende Energiebarriere zwischen dem lokal angeregten Zustand und der Konfiguration, die zum Produktzustand führt.
2. Eine schnelle Deaktivierung zum finalen Produkt und
3. Deutliche Trennung der Schalterzustände in ihrem Grundzustand durch eine Energiebarriere.

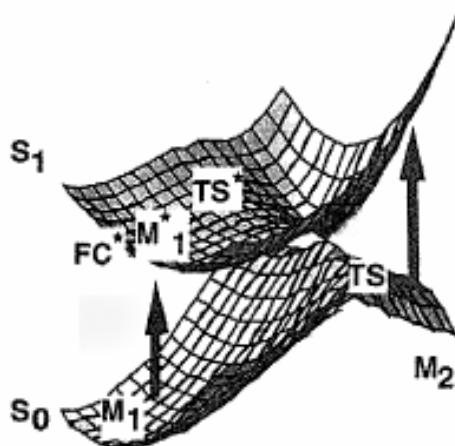


Abb. 6.1: Allgemeines Modell zu den Potentialflächen eines bistabilen molekularen Photoschalters im angeregten (S_1) und Grundzustand (S_0) nach [Rob00]. Die beiden Schalterzustände sind mit M_1 und M_2 gekennzeichnet; sie sollten im Grundzustand durch eine hohe Barriere für die Übergangsstruktur TS getrennt sein. Im angeregten Zustand hingegen sollte die Kopplungsregion zum Grundzustand des Produktes leicht mit der über die Photoanregung zur Verfügung stehenden Energie erreichbar sein. Für viele optoelektronische Anwendungen sollte dies in beiden Schaltrichtungen gelten.

Die Punkte 1. und 2. betreffen nicht nur die Geschwindigkeit des Schaltens, sondern auch dessen Effizienz hinsichtlich der Produktausbeute in die jeweilige Schaltrichtung. Denn der Reaktionspfad zum gewünschten Produkt-Isomer konkurriert immer mit der Deaktivierung zurück zum Ausgangszustand beziehungsweise zu potentiellen weiteren Produktzuständen. Für die finale Produktverteilung ist das Verhältnis der Ratenkonstanten der konkurrierenden Pfade ausschlaggebend. Ist eine optische Bidirektionalität notwendig, muss die Potentialfläche in beiden Richtungen von der jeweils angeregten Franck-Condon Region aus günstig sein. Die Anforderung an die Energiebarriere im Grundzustand ist entsprechend der Zeitskala des Einsatzzyklus mehr oder weniger restriktiv. Für eine Anwendung im Sinne eines dynamisch adressierten Speicherelements sollten selbst geringe Stabilitäten im sub-Sekundenbereich ausreichend beziehungsweise erwünscht sein.

Die gezielte Synthese eines molekularen Schalters setzt also ein tiefgreifendes Verständnis der meist komplexen photochemischen und –physikalischen Deaktivierungsprozesse nach Anregung und ihrer Beeinflussung durch Substitution und Umgebung voraus. Theoretische Studien zur Energielandschaft und Molekulardynamik können dabei hilfreich sein, erlauben aber bislang auf Grund der erwähnten Komplexität nur Aussagen zu molekularen Modellsystemen, üblicherweise in der Gasphase [Bog02, Bog03, Cel97, Mau06, Tam06b]. Gerade der Einfluss von Substituenten-Gruppen wird häufig vernachlässigt um den Rechenaufwand im praktikablen Rahmen zu halten. Der direkte Zugang zur Reaktivität bleibt somit zumindest vorerst dem zeitaufgelösten Experiment auf den relevanten Zeitskalen vorbehalten. Werden die beteiligten Zustände und die entsprechenden Kinetiken für typische Vertreter einer photochromen Familie identifiziert, so sollten die die Photochemie und –physik bestimmenden Parameter gefunden und mit den Schaltereigenschaften assoziiert werden können.

Eine Vielzahl von einzelnen Derivaten der verschiedenen photochromen Familien wurde mit Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie im UV-Vis untersucht und Rückschlüsse auf die Reaktivitätsmechanismen sowie die beteiligten Intermediate gezogen (siehe [Tam00] sowie die oben zitierten Übersichtsartikel). Das Potential der Schwingungs-Spektroskopie im IR für die Aufklärung photochromer Reaktionen wurde in neuerer Zeit an einzelnen photochromen Molekülen dargelegt [Kol08, Rin03]. Die systematische Herangehensweise an die komplexe Problematik über die Echtzeitbeobachtung der Reaktivität von mehreren sich in ihren makroskopischen Eigenschaften deutlich unterscheidenden Vertretern einer photochromen Familie wurde nur in wenigen ersten Ansätzen gewählt [Ben01, Bun04, Ern91]. Die Frage nach konkurrierenden Reaktionspfaden, insbesondere nach der Deaktivierung zurück zum Ausgangszustand, wurde explizit in [Bun04] behandelt. Da für viele der photochromen Systeme die Grundzustandsabsorption zumindest eines Isomers im UV liegt, setzt dies die technologische Fähigkeit voraus in diesem Spektralbereich transiente Spektren aufzunehmen.

In einer Kollaboration zwischen den Arbeitsgruppen von Prof. Jörg Daub an der Universität Regensburg und Prof. Eberhard Riedle wird seit einigen Jahren das Zusammenspiel von Synthesechemie und transienter Absorptionsspektroskopie an der Familie der Dihydroazulene praktiziert. Die in den 80er Jahren in der Arbeitsgruppe Daub neu entwickelten Dihydroazulene (DHA) [Dau84, Dau86, Dau89, Gie89] stellen eine vielversprechende photochrome Klasse dar, da sie einige der Anforderungen an einen Schalter bereits in ihrer „naturellen“ Form erfüllen. Ein Überblick der vielfältigen DHA-Derivate mit Anwendungsmöglichkeiten ist in dem Buch *Molecular Switches* herausgegeben von B. L. Feringa zu finden [Mro01]. Nach Anregung im UV wird DHA zu seiner Ring-geöffneten

Form Vinylheptafulven (VHF) konvertiert. Diese Konfigurationsänderung ist signifikant auch hinsichtlich der sekundären physikalischen Eigenschaften wie Absorptionsverhalten (siehe Abbildung 6.2) und weist Quantenausbeuten auf, die in Abhängigkeit von Substituent und Lösungsmittel zwischen unter 1% bis zu 100% variieren. Die Ermüdungserscheinungen werden bislang als gering eingestuft. Die vollständige Konversion zum Produkt für einen ihrer Vertreter führt zu einer Sonderstellung der DHA-Familie in der Reihe der etablierten photochromen Familien ebenso wie die bereits realisierten funktionellen Systeme, deren übergeordnete Eigenschaften wie Fluoreszenz, Redox-Potentiale oder die Kopplung von Donor- und Akzeptoreinheiten über die Photochromie gesteuert werden können.

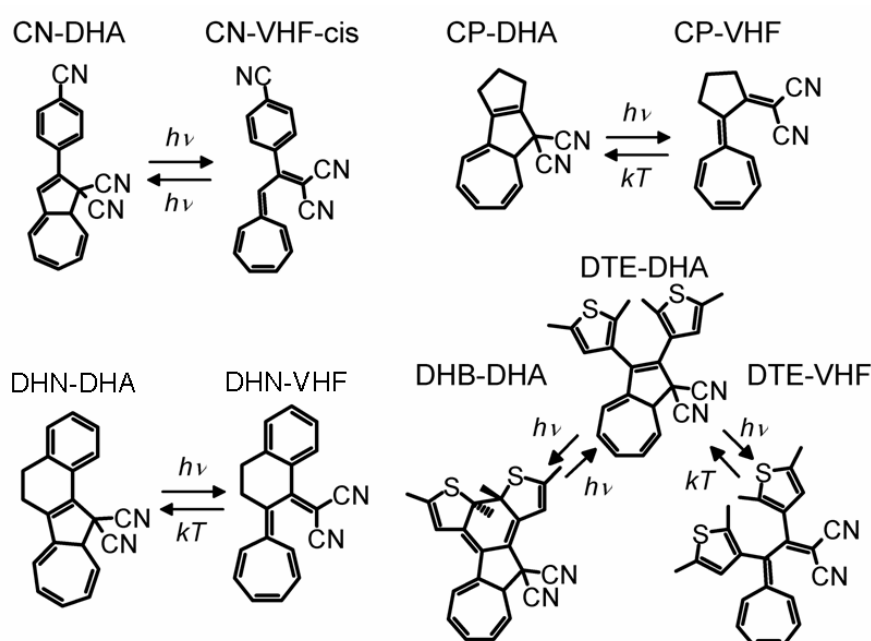


Abb. 6.2: Struktur der untersuchten DHA-Derivate. Photoinitierte und thermisch aktivierte Umsetzung werden mit den Pfeilen angezeigt.

Mit komplementären experimentellen Methoden wurden die verschiedenen Aspekte des Schaltens an vier Derivaten untersucht (siehe Abbildung 6.2), die die wesentlichen Erscheinungsformen der Mitglieder dieser photochromen Familie abdecken. Nach ersten zeitaufgelösten Messungen an zwei hinsichtlich ihrer Schalteneigenschaften sehr gegensätzlichen Derivaten, CN-DHA und CP-DHA, wurde mit dem gewonnenen Verständnis zu den Potentialflächen dieser DHA/VHF Systeme die Fragestellung der Rückreaktion vom angeregten Zustand des VHF, die bis dahin als nicht möglich galt, neu bewertet. In der Folge konnte in einem innovativen Experiment erstmals für ein DHA-Derivat die Möglichkeit nachgewiesen werden, von einem VHF-Isomer aus die Reaktion zum DHA

über Photoanregung auszulösen. Dadurch wurde eine grundlegende Schwäche dieser photochromen Familie ausgeräumt, die fehlende Bidirektionalität (Anhang 7):

Ultrafast bidirectional dihydroazulene/vinylheptafulvene (DHA/VHF) molecular switches: the photochemical ring closure of vinylheptafulvene proven by a two pulse experiment

V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle

Journal of the American Chemical Society 124, 2438 - 2439 (2002)

Die primäre Kinetik der Photokonversion von DHA zu VHF wurde für CN-DHA, CP-DHA und DTE-DHA mit höchster Zeitauflösung untersucht und dabei auch die kohärente Wellenpaketsdynamik analysiert. Die experimentellen Daten, ihre Analyse und Interpretation werden in folgender Publikation für CN-DHA präsentiert (Anhang 8):

Switching dynamics of the photochromic 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene probed by sub-30 fs spectroscopy

V. De Waele, M. Beutter, U. Schmidhammer, E. Riedle, J. Daub

Chemical Physics Letters 390, 328 - 334 (2004)

Der generelle Mechanismus der DHA/VHF-Photochromie wurde in einer umfangreichen vergleichenden Studie mit Methoden transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Neben der erwähnten Zwei-Farben Spektroskopie wurden Techniken der Breitband-spektroskopie und der Laser-Flash-Photolyse angewandt, um die höchst unterschiedlichen Reaktionszyklen der vier DHA-Derivate in ihrer Gesamtheit verfolgen und die transienten Spezies identifizieren zu können. So konnten die Gesichtspunkte Geschwindigkeit und Ausbeute des Schaltens, photochemische Bidirektionalität und thermische Stabilität in Abhängigkeit der Substitution und der Lösungsmittelumgebung direkt adressiert werden. Dabei wurden insbesondere auch Techniken eingesetzt, die es erlauben, mit der Photochromie konkurrierende Kanäle zurück zum DHA Grundzustand zu identifizieren. Dank dieser Vorgehensweise konnte ein Gesamtbild der DHA/VHF-Photochromie entwickelt werden, das – erstmals für eine photochrome Familie – eine konkrete Zuordnung der Schaltereigenschaften und der sie bestimmenden molekularen Parameter erlaubt. Die Ergebnisse zu den vier untersuchten DHA-Derivaten und ihre Interpretation sowie das daraus abgeleitete mikroskopische Verständnis der DHA-Reaktivität sind Grundlage zweier zur Veröffentlichung vorbereiteter Manuskripte:

**Time resolved photochromism and photophysics of Dihydroazulenes:
reaction- and deactivation-pathways for
two flexible derivatives with arene substituents**

U. Schmidhammer, V. De Waele, O. Poizat, G. Buntinx, T. Mrozek J. Daub , E. Riedle
Journal of Physical Chemistry A, to be submitted

**Time resolved photochromism and photophysics of Dihydroazulenes:
impact of structural constraints and electronic delocalisation
on the switching behaviour**

U. Schmidhammer, V. de Waele, O. Kushnir, E. Riedle, J. Daub
Journal of Physical Chemistry A, to be submitted

Hier werden im Folgenden die wesentlichen neuen Ergebnisse und Erkenntnisse vorgestellt und darauf aufbauend ein Weg zum Design eines hocheffizienten, bistabilen und bidirektionalen Schalters der DHA-Familie skizziert.

6.1 Molekulare Mechanismen des Schaltens

Die Photochromie der DHA/VHF-Systeme basiert auf einer elektrozyklischen Reaktion, während der die Einfach- und Doppelbindungen der geschlossenen DHA-Struktur invertiert werden (siehe Abbildung 6.3). Die Konversion von DHA zu VHF wird im UV ausgelöst. Sie führt zu einer Erweiterung der π -Konjugation und somit zu einer Änderung der Farbe von mehr oder weniger gelblich zu rot. Auf Grund der beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C1 und C8a ist der DHA-Zustand in seiner Azulen-Einheit stark gewinkelt mit einer leicht bootähnlichen Struktur im 7-Ring. Während der Photokonversion zum VHF wird C1 mit seinen zwei elektronegativen CN-Gruppen Teil der Konjugation, was mit einem Ladungstransfer oder allgemeiner einer Verschiebung von Elektronendichte vom 7-Ring in Richtung der CN-Gruppen einhergeht. Die unter Spannung stehende DHA-Struktur bricht zwischen C8a und C1 auf. Die Ring-geöffnete VHF-Form ist über den 7-Ring hin planar.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Daub wurde eine Vielzahl von DHA/VHF Derivaten synthetisiert und charakterisiert, die sich in ihrer Erscheinungsform und Funktionalität als Schalter zum Teil deutlich unterscheiden [Ach91, Dau84, Dau86, Dau89, Dau90, Dau00, Gie89, Gör93, Gör95, Kaf97, Mro99, Mro01, Spr95, Spr96]. Das Substitutionsmuster variiert in Parametern wie der Elektronenaffinität, Größe und Masse der funktionellen Gruppen sowie der strukturellen Flexibilität der Moleküle. Ihre makroskopischen Eigenschaften wurden ausführlich über verschiedene physikalisch-chemische Messtechniken charakterisiert, die allerdings nicht direkt den Schaltvorgang adressieren. Die Schaltausbeute variiert in Abhängigkeit von Substituent und Lösungsmittel um mehrere Größenordnungen, ebenso wie die thermische Stabilität der VHF Produkte. Die photoinduzierte Reaktion von der final relaxierten Form des VHF ist bislang nicht möglich. Eine systematische Korrelation zwischen diesen sekundären molekularen Eigenschaften und den Parametern der Substitution konnte über die indirekten Untersuchungsmethoden nicht aufgedeckt werden. Bisher wurde lediglich die Photokonversion von CP-DHA zu CP-VHF in Echtzeit mit einer Auflösung von etwa 500 fs untersucht und gefolgert, dass die Ring-Öffnung zum finalen Produkt in Aceton in einem Schritt mit einer Geschwindigkeitskonstante von 600 fs abläuft [Ern00]. Auf Grund der Sonderstellung dieser Verbindung mit der kompletten photochromen Umlagerung können mit dieser Arbeit allein keine allgemein gültigen Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen der DHA/VHF Photochromie abgeleitet werden

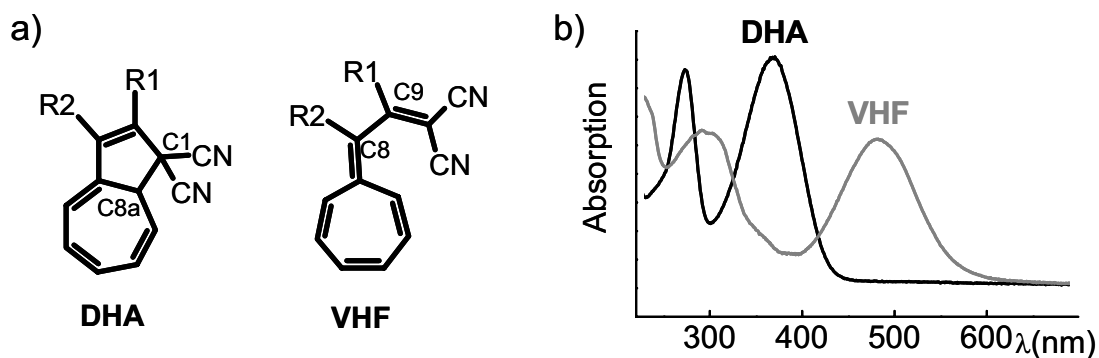


Abb. 6.3: a) Grundstruktur der Schaltzustände des photochromen Systems DHA/VHF. Die Substituenten R1 und R2 beeinflussen die photochromen Eigenschaften signifikant. b) Typische elektronische Absorption der beiden Schalterzustände.

Generelles Reaktionsschema der DHA / VHF Konversion

Mit den komplementären Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie konnten die an der Reaktion beteiligten Spezies identifiziert und so das mikroskopische Verständnis der der Photochromie zu Grunde liegenden Mechanismen präzisiert werden. Die elektronischen Signaturen im UV bis Nir-Bereich sind für die untersuchten Vertreter der DHA-Familie sehr ähnlich, auch wenn die spektrale Position einzelner Banden teils in Abhängigkeit von Substitution und Lösungsmittel leicht variiert. In Abbildung 6.4 und 6.9 ist exemplarisch die spektrale Entwicklung von CN-DHA beziehungsweise DHN-DHA in Ethanol nach Anregung bei 340 nm dargestellt. Die Ähnlichkeit der spektralen Signaturen ist ein erster deutlicher Hinweis, dass die verschiedenen DHA-Derivate trotz ihrer unterschiedlichen Schalteigenschaften dieselben Spezies entlang des Reaktionspfades involvieren und die wesentlichen Reaktionsschritte gemein haben. Die Substitution beeinflusst die Reaktionsmechanismen und ihre Effizienz und somit die Schaltereigenschaften, wie im nächsten Kapitel erörtert wird. So variiert die Kinetik für die verschiedenen Derivate und teils abhängig von den Lösungsmiteleeigenschaften deutlich. Aber auch die Resultate der kinetischen Messungen zeigen, dass die eigentliche Photokonversion von DHA* zu VHF allgemein über zwei aufeinanderfolgende Prozesse abläuft. Diese sind:

1. die Ringöffnung zum S_1 -Zustands des VHF
2. die interne Konversion vom S_1 -Zustands des VHF zum Grundzustand des VHF

Der erste Schritt manifestiert sich im fs- und unteren ps-Bereich in einer Rotverschiebung der Bande um 440 und einer Abnahme der Absorption mit der spezifischen Schulter bei 630 nm. Der Zerfall des angeregten Zustands mit der Bande um 450 nm und der zum Nir ansteigenden Absorption und das gleichzeitige Ausbilden der Absorptionsbande um 500 nm geben die interne Konversion vom angeregten Zustand des VHF zu seinem

Grundzustand wieder. Die eigentliche Transformation zum VHF ist abhängig vom jeweiligen Derivat innerhalb weniger Pikosekunden abgeschlossen. Im Falle der Derivate mit beweglich angehängten Substituenten wie CN-DHA und DTE-DHA ist eine *cis-trans*-Isomerisierung um die C8-C9 Einfachbindung von VHF möglich. Diese führt zu dem Isomer *s-trans*-VHF, das für die typischen Vertreter dieser Klasse die thermodynamisch stabilere Form darstellt. Das transiente Spektrum nach der internen Konversion entspricht noch nicht dem dieser finalen Spezies. Wie Laser-Flash Messungen zeigen wird das *trans*-Isomer in seinem equilibriertem Zustand auf der μ s-Skala erreicht (siehe Anhang D), so dass die Konversion von DHA zu VHF und die *cis-trans*-Isomerisierung deutlich voneinander getrennt und auf verschiedenen elektronischen Niveaus ablaufen. Da die *trans*-Konformation für den Ring-Schluß geometrisch sehr ungünstig ist, erklärt diese energetische Konstellation die Ineffizienz einer photochemischen Reaktion von *s-trans*-VHF nach DHA: Die elektronische Anregung des VHF-Chromophors, die nicht für die *trans-cis* Isomerisierung zur Verfügung steht, ist lange über physikalische Prozesse deaktiviert bevor die *cis*-Konformation thermisch aktiviert wird.

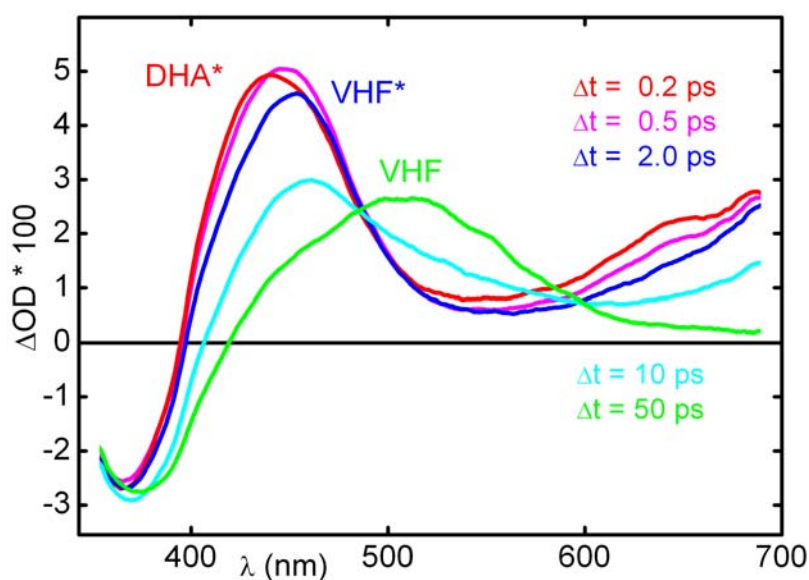


Abb. 6.4: Transiente Absorption von CN-DHA in Ethanol nach Anregung bei 340 nm zu verschiedenen Verzögerungszeiten Δt . Die spektrale Entwicklung gibt die Konversion vom S_1 des DHA (DHA*) über den S_1 des VHF (VHF*) zum VHF Grundzustand in der *cis*-Konformation wieder. Im Bereich der Grundzustandsabsorption von DHA um 365 nm führt die Anregung zu einer negativen Absorptionsänderung, dem Ausbleichen des Grundzustands.

Konkrete Energietopologie zweier DHA-Derivate

Mit den neuen Erkenntnissen aus den verschiedenen zeitaufgelösten Experimenten

kann in Ergänzung mit den bereits vorhandenen Informationen aus Dauerstrichuntersuchungen und einer theoretischen Studie [Bog02] die Energietopologie der primären Konversion von DHA* über VHF* zu dessen Grundzustand weiter präzisiert werden. Für die aryl-substituierten Derivate wurde mit abnehmender Temperatur ein Ansteigen der DHA-Fluoreszenz bei gleichzeitig abnehmender Produktausbeute zum VHF festgestellt [Gör93, Gör95]. Dies weist auf eine Barriere auf der Potentialfläche zwischen DHA* und VHF hin. Auf Grund des aufgedeckten zwei-Schritte-Mechanismus zum VHF wird diese Barriere – in Übereinstimmung mit den theoretischen Studien [Bog02] – auf der elektronisch angeregten Fläche zwischen DHA* und VHF* lokalisiert. Sie ist auch für die ausgeprägte kohärente Wellenpaketsdynamik auf der Potentialfläche von DHA* verantwortlich, die für Aryl-substituierten Derivate noch einige 100 fs nach Photoanregung aufgelöst werden konnte (siehe Abbildung 6.5b)). Der Ursprung der Barriere kann mit einem dissoziativen ET (DIET) zwischen DHA* als lokal angeregten und VHF* als CT-Zustand erklärt werden, wie weiter unten erörtert werden wird. Die starke elektronische Kopplung zwischen Reaktant und Produkt der mit diesem ET verbundenen elektrozyklischen Reaktion führt zu einer vermiedenen Kreuzung ihrer Potentialflächen und somit zu einer gemeinsamen, adiabatischen Potentialfläche. Die Höhe der Barriere wird gemäß der Marcus-Gleichung (F2.5) durch die freie Energie ΔG^0 des Reaktionsschrittes, also das relative energetische Niveau von DHA* und VHF*, bestimmt.

Auch die theoretische Studie von Boggio-Pasqua *et al.* [Bog02] weist der Barriere die Übergangsstruktur zwischen geschlossenem und offenem Ring im S_1 zu. Die DHA zu VHF Photokonversion wurde in dieser Arbeit mit *ab-initio* Methoden mittels der *complete active space self consistent field* theorie (CASSC-theorie) an drei Modellsystemen untersucht, die alle wie das CP-DHA eine rigide Struktur mit elektronisch gesättigten Substituenten besitzen aber kleiner sind. Für diese Modellsysteme führt der Reaktionspfad nach Ringöffnung auf eine Kreuzung der Potentialflächen des angeregten VHF-ähnlichen Zustandes mit dem VHF-Grundzustand, hier über eine konische Durchschneidung.

Die höchst effiziente Kopplung zum Grundzustand über eine konische Durchschneidung findet ihre experimentelle Bestätigung in der sub-ps Kinetik, mit der CP-VHF erreicht wird und somit die gesamte Photokonversion abgeschlossen ist (siehe Abbildung 6a)). Für die theoretisch vorhergesagte Barriere im S_1 dieses DHA/VHF Systems gibt es allerdings keinerlei experimentellen Hinweise³³. Wie die zwei Farben-Experimente zeigen wird die Potentialfläche des CP-DHA* zum VHF* auf der Zeitskala der Zeitauflösung

³³ Die quantitativen Aussagen der Rechnungen haben hohe Fehlertoleranzen relativ zu den experimentell verifizierbaren, auf die die Autoren auch hinweisen. So ist für die Modelle mit einem 5-Ring anstelle des 7-Rings in der Azulen-Einheit das VHF-Isomer stabiler als das DHA-Isomer, was der Realität widerspricht.

von etwa 30 fs und lange vor der internen Konversion verlassen. Dies zeigt das extrem schnelle Dephasieren des kohärent angeregten Wellenpaketes und steht im deutlichen Gegensatz zu der unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommenen Wellenpaketsdynamik von CN-DHA und DTE-DHA, wie an Ergebnissen in Abbildung 6.5 dargestellt wird. Offensichtlich ist die relative Lage der Potentialflächen von CP-DHA* zu CP-VHF* gerade so, dass keine Barriere entsteht und sich das System im optimalen Bereich für den ET und den begleitenden Bindungsbruch befindet. Dieser DIET findet somit auf der Zeitskala hochfrequenter molekularer Schwingungsmoden statt. Ähnlich schneller intramolekulare ET konnte in einigen Fällen experimentell nachgewiesen werden [Bai02, Biz04, Kov03]. Insbesondere der Vergleich mit dem Donor-Akzeptor-System von MGL, das über ein zentrales sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom angeordnet ist, und dessen sub-100fs ET ist naheliegend [Biz04]. In Kapitel 8.1 wird die DHA Reaktivität und ihre Abhängigkeit vom Substitutionsmuster mit der von den laktonischen Vertretern der Triarylmethane und allgemein den Polyarylmethan-Derivaten verglichen. Als Ursache für die hohe Effizienz kann die besonders starke Kopplung von Donor und Akzeptor des ETs angegeben werden. Die Elektrondichte wird vom 7-Ring zum C1-Atom im 5-Ring der Dihydroazulen-Einheit verschoben [Dau86]. Donor und Akzeptor sind also nicht nur über die σ -Bindung zwischen C8a und C1 kovalent verbunden, sondern liegen beide im Ringsystem der Azuleneinheit. Durch die Verbrückung über den 5-Ring steht die DHA-Struktur außerdem unter Spannung: Die Bindungswinkel der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atome weichen zum Teil deutlich von den üblichen Werten mit frei beweglichen Bindungspartner ab [Kaf97]. Wird die σ -Bindung durch den ET elektronisch destabilisiert, sind daher möglicherweise schon geringe Auslenkungen der beteiligten Kerne ausreichend um eine signifikante strukturelle Stabilisierung durch den Bindungsbruch hervorzurufen.

Die Sonderstellung von CP-DHA mit der barrierefreien Ringöffnung erlaubt es die Barriere für andere DHA-Derivate aus den kinetischen Daten abzuschätzen. Unter der Annahme, dass die molekularen Mechanismen des Bindungsbruchs in den verschiedenen Derivaten prinzipiell dieselben sind und die Substitution nur die energetische Konstellation betrifft, kann das Inverse der Dynamik der Ringöffnung von CP-DHA allgemein dem präexponentiellen Faktor der Ringöffnungsrate von DHA-Derivaten zugeordnet werden. Dieser präexponentielle Faktor A stellt hier eine intramolekulare hochfrequente Kernbewegung dar. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich dabei tatsächlich um eine grobe Abschätzung handelt, die kohärente Effekte und eine nicht thermische Besetzung der Schwingungsmoden nicht berücksichtigt. Mit einer Zeitkonstante von 1,3 ps, die der Ringöffnung von CN-DHA in Ethanol zugeordnet wird, ergibt sich nach Gleichung F2.1 die Höhe der Barriere zu 830 cm^{-1} für $A = 50\text{ ps}^{-1}$ beziehungsweise zu 650 cm^{-1} für $A = 20\text{ ps}^{-1}$. Geht man von einer gegenüber Raumtemperatur um 100 cm^{-1} erhöhten Temperatur

des Moleküls aus, die sich unter der experimentellen Bedingung einer Photoanregung mit 5000 cm^{-1} Exzessenergie schätzungsweise einstellt, sind die entsprechenden Werte 1250 und 1000 cm^{-1} . In [Gör93] wurde die Barriere zwischen CN-DHA* und VHF über temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen zu etwa 1000 cm^{-1} bestimmt.

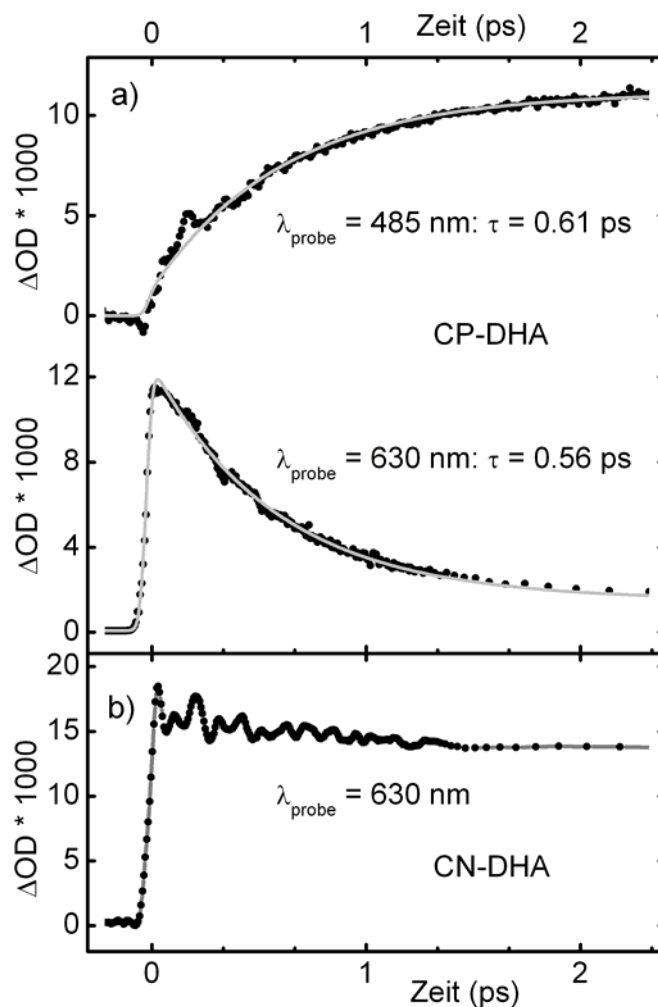


Abb. 6.5: a) Transiente Absorptionsänderung von CP-DHA in Acetonitril nach Anregung mit 340 nm Pulsen aufgenommen bei 630 nm im Bereich der Absorption des angeregten Zustandes sowie bei 485 nm in der Absorptionsbande des Produkts VHF. Die grauen Kurven sind monoexponentielle Anpassungskurven mit den angegebenen Zeitkonstanten. b) Transiente Absorptionsänderung von CN-DHA unter identischen Bedingungen bei 630 nm aufgenommen. Im Gegensatz zu CP-DHA können lang anhaltende Oszillationen des auf der DHA*-Potentialfläche kohärent angeregten Wellenpaketes beobachtet werden. Die Konversion von VHF* zu VHF erfolgt mehr als eine Größenordnung langsamer als in CP-DHA.

Das kohärent angeregte Schwingungswellenpaket ist durch die Barriere auf der DHA*-Geometrie lokalisiert. Die Fouriertransformation der resultierenden oszillatorischen Anteile von CN-DHA hat im experimentell zugänglichen Bereich bis 550 cm^{-1} signifikante, spezifische Beiträge bei den Frequenzen 150, 190, 330 und 500 cm^{-1} (Details siehe Anhang 8). Die Grundzustandsgeometrien von CN-DHA wurden von Dr. Vincent de Waele mit der Dichtefunktionaltheorie (mit Gaussian 98, B3P86 mit dem Basissatz 6-31G) berechnet und die Normalmoden analysiert. Den experimentell bestimmten Frequenzen können die Moden mit 153, 190, 327 und 506 cm^{-1} eindeutig mit mindestens 15 cm^{-1} Abstand zur nächsten Frequenz zugeordnet werden. Bei diesen niederfrequenten Moden handelt es sich um Bewegungen, die stark aus der Molekülebene herausführenden Anteile haben (*out of plane modes*). Insbesondere die Moden bei 190 und 327 cm^{-1} führen zur Planarisierung der Azulen-Einheit um das sp^3 -hybridisierte C8a-Atom (siehe Abbildung 6.6). Durch die Auslenkungen wird C8a in die planare sp^2 -ähnliche Konfiguration überführt. Dies hat zur Folge, dass C1 mit den beiden CN-Gruppen an der Konjugation des 7-Rings teilnehmen kann und der (partielle) ET in Richtung der zu brechenden Bindung C1-C8a erleichtert beziehungsweise ermöglicht wird.

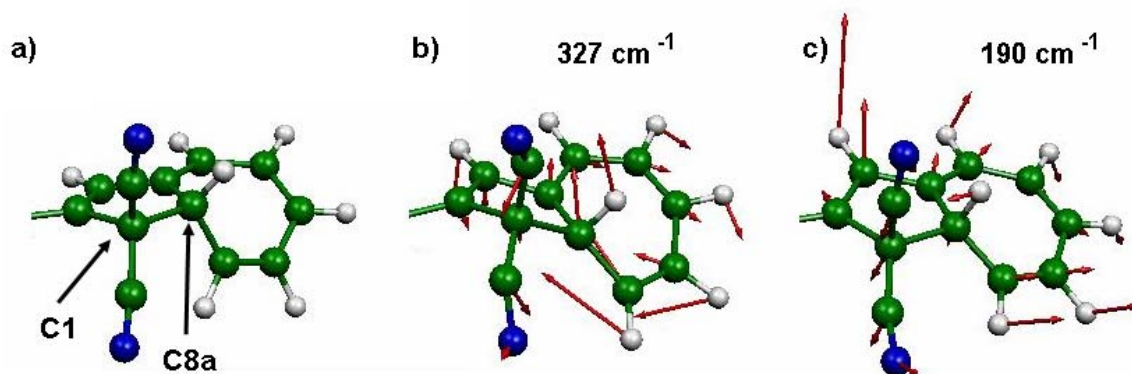


Abb. 6.6: Berechnete CN-DHA Geometrien a) in der Gleichgewichtslage. b) und c) in Auslenkung der Schwingungsmoden mit 327 beziehungsweise 190 cm^{-1} . Dargestellt ist jeweils der Umkehrpunkt der Schwingung in Richtung der Planarisierung der Struktur um das sp^3 -hybridisierte C8a. Die roten Pfeile veranschaulichen die Schwingungsrichtung und die relativen Amplituden. Da die Beiträge des Phenylrings nicht wesentlich sind, wird dieser aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Kinetik der internen Konversion zum Grundzustand von VHF ist im Falle von CN-DHA und DTE-DHA um mehr als eine Größenordnung langsamer als die entsprechende von CP-DHA (siehe auch Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse mit Zeitkonstanten der Konversionsschritte in Tabelle 6.2). Dies weist darauf hin, dass für diese

Derivate die konische Durchschneidung nicht existiert beziehungsweise auf dem Reaktionspfad nicht erreicht wird. Die Flexibilität von CN-DHA lässt signifikante Konformationsänderungen des ringgeöffneten Systems zu. Neben der weit ausladenden, langsamen *cis-trans*-Isomerisierung, die mit 10 μ s abgeschlossen ist, sind schnelle Bewegungen einzelner Molekülgruppen möglich, insbesondere die Drehbewegung des Phenylrings. Eine solche Beweglichkeit wird allgemein für die Effizienz einer strahlungslosen elektronischen Deaktivierung verantwortlich gemacht, während strukturelle Rigidität die Fluoreszenzausbeute erhöht [Fid04, För51, Tur91]. In neueren Arbeiten wird von hoch-effizienter Deaktivierung elektronischer Energie auf der ps-Skala über Drehung von Phenylgruppen berichtet [Abr02, Dem96, Nag02].

Da die konische Durchschneidung von CP-DHA verantwortlich für die Ineffizienz eines photoinduzierten Schaltens vom VHF-Isomer zurück zum DHA gemacht wird (siehe [Bog03]³⁴), erscheint diese photochemische Rückreaktion im Umkehrschluss für die Derivate mit wesentlich schwächerer Kopplung zwischen VHF* und VHF möglich. Tatsächlich konnte diese Ringschlussreaktion für CN-DHA ausgehend von der transienten Spezies *s-cis*-CN-VHF in einem Experiment mit zwei relativ zueinander verzögerten Femtosekunden-Anregungspulsen nachgewiesen werden (Details siehe Anhang 7).

Auch hinsichtlich der Quantenausbeute des Schaltvorgangs zum VHF unterscheiden sich die Derivate deutlich: Während die Photokonversion von CP-DHA im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig erfolgt [Ern00], variiert die Effizienz für CN-DHA abhängig vom Lösungsmittel zwischen 35% in Ethanol und 60% in Acetonitril [Gör93]. Da die Fluoreszenz bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist, muss ein strahlungsloser Reaktionskanal zurück zum Grundzustand von CN-DHA existieren. Um diesen Kanal aufzudecken wurde transiente Breitbandspektroskopie auch im Spektralbereich des DHA Grundzustandes angewandt, also einschließlich des Violetten und UVA. Klassische Laser-Flash-Spektroskopie zeigt keine Absorptionszunahme im Bereich der Grundzustandsabsorption von DHA bis zum Erreichen des finalen *s-trans*-VHF Zustandes auf der μ s-Skala (siehe Anhang D). Das signifikanteste Ergebnis auf der ps-Skala ist in Abbildung 6.7 dargestellt: Nach vollständiger Photokonversion zum VHF Grundzustand mit der typischen Absorptionsbande um 510 nm wird im UV ein Absorptionsanstieg beobachtet, der auf Grund seiner Form der DHA-Grundzustandsabsorption zugeordnet wird. Der transiente Vorläufer, der auf diesem nicht-reaktiven Pfad zurück zum DHA involviert ist, muss noch lange nach der internen Konversion zum *s-cis*-CN-VHF Grundzustand bevölkert sein ($\tau_{IC} = 13$ ps in Ethanol), kann also weder mit DHA* noch VHF* identifiziert werden. Auch eine

³⁴ Die konische Durchschneidung wird im tiefst gelegenen Punkt auf VHF* lokalisiert mit Steigungen, die alle in Richtung VHF führen.

Konversion vom VHF- Grundzustand kommt nicht in Frage, da dessen Absorption auf der Zeitskala des Prozesses unverändert bleibt. Daher muss der mit der Photochromie konkurrierende Reaktionspfad von DHA* oder *s-cis*-CN-VHF* abzweigen und zu einem zusätzlichen angeregten Zustand führen. Dieser führt im weiteren Verlauf mit einer Zeitkonstante von 60 ps zurück zum DHA.

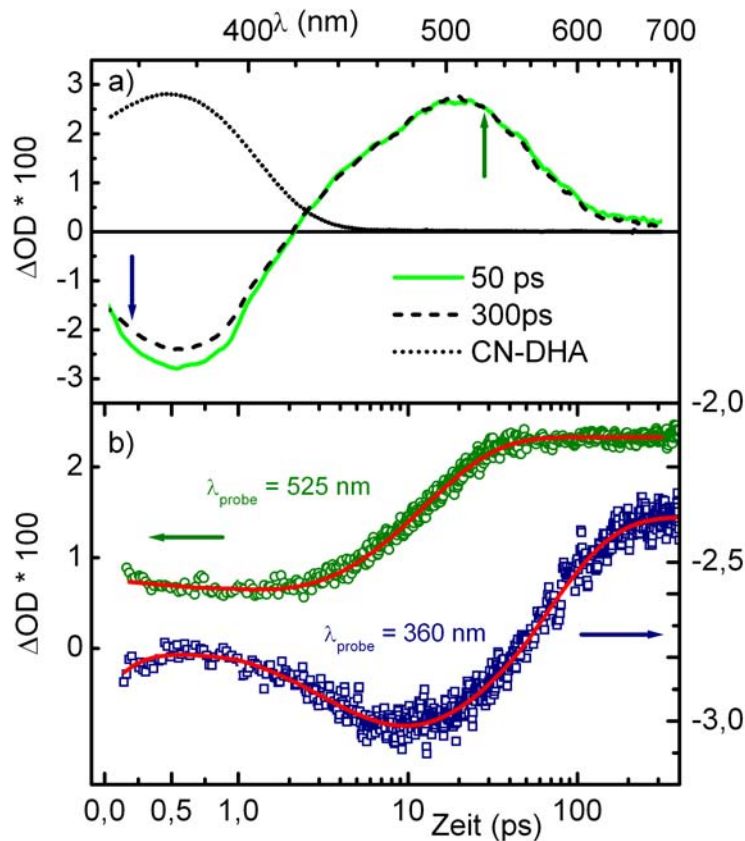


Abb. 6.7: Transiente Absorption zum Erholen der Grundzustandsabsorption von CN-DHA in Ethanol nach Anregung bei 340 nm. a) Transiente Spektren nach 50 und 300 ps und zum Vergleich die Dauerstrichabsorption. b) Zeitliche Absorptionsänderung im Bereich der VHF- und DHA-Grundzustandsabsorption. Die Zeitachse nach 1 ps ist logarithmisch.

Die bisher dargelegten Ergebnisse zur Reaktivität von CN-DHA und CP-DHA mit den jeweiligen Energielandschaften werden in Abbildung 6.8 schematisch dargestellt. Als Maß für die Abstände der elektronischen Niveaus werden die Absorptionsspektren der Isomere gezeigt, für CP-DHA in MeCN, für CN-DHA in EtOH. In diesen Lösungsmitteln sind die Positionen der Banden identisch [Gör93], so dass die spektralen Verhältnisse der beiden Derivate vergleichbar sind. Das transiente Spektrum aufgenommen 200 ps nach Anregung gibt im sichtbaren Bereich die elektronische Absorption von *s-cis*-CN-VHF wieder. Wie

im Anhang D gezeigt wird, ist die Isomerisierung zum finalen, equilibrierten *trans*-Isomer auf der μ s-Skala abgeschlossen und somit deutlich von der Primärdynamik getrennt. Im ns- bis μ s-Bereich wurde kein Erholen der DHA-Grundzustandsabsorption beobachtet. Die ultraschnelle Reaktivität der photochromen Systeme bestimmt die Gesamt-Effizienz sowie andere makroskopische Schalteigenschaften entscheidend. Der von der elektronisch angeregten Potentialfläche abzweigende, mit der Ringöffnung konkurrierende Kanal führt zu der verminderten Quantenausbeute der Photochromie von CN-DHA. Die konische Durchschneidung (CI) der CP-VHF Potentialflächen führt zur höchst effizienten Deaktivierung der elektronischen Anregung von VHF zum Grundzustand und verhindert die photoinduzierte Ringschlussreaktion. Diese Rückreaktion kann vom transienten Zustand *s-cis*-CN-VHF durch Anregung im grünen Spektralbereich ausgelöst werden. Da die Übergänge zu VHF* und zur konkurrierenden Spezies sowie die interne Konversion entlang unterschiedlicher Reaktionskoordinaten ablaufen, repräsentiert das Schema eine multi-dimensionale Energielandschaft.

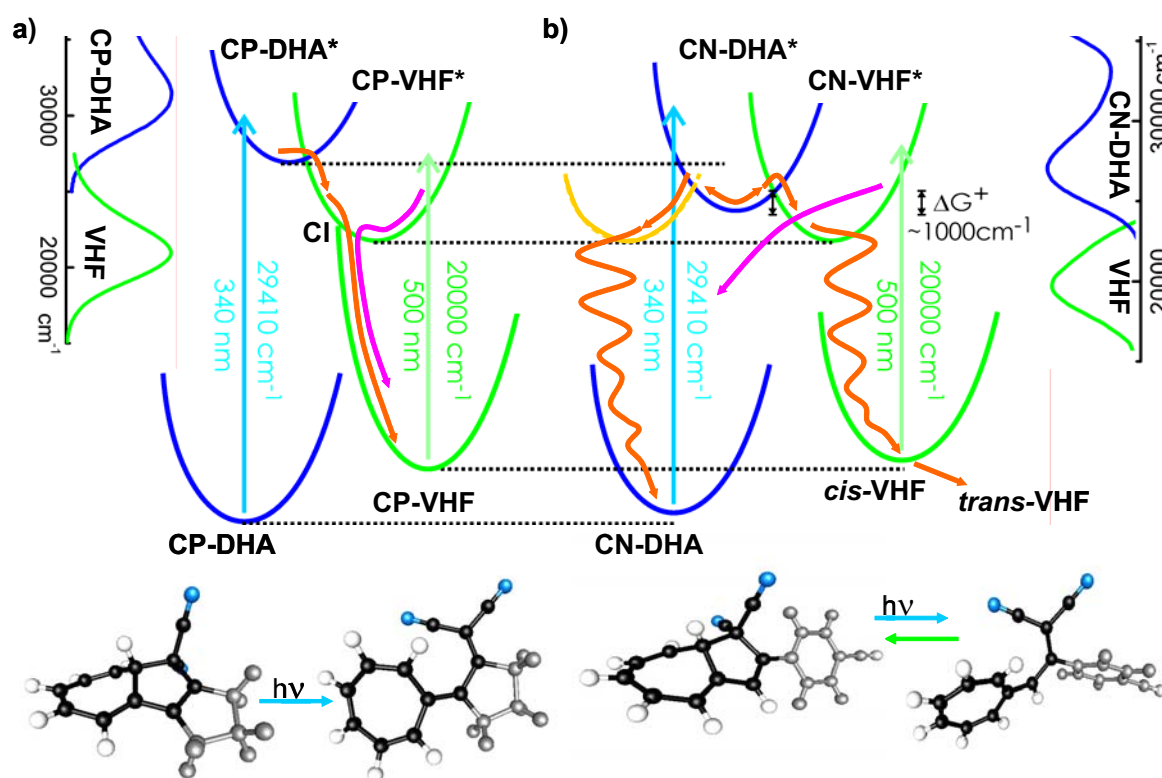


Abb. 6.8: Schema der Energetopologie und Reaktivität der DHA/VHF Photochromie abgeleitet aus den Erkenntnissen der transienten Absorptionsspektroskopie a) für CP-DHA, b) für CN-DHA. Die Absorption des ersten optischen Übergangs der beteiligten elektronischen Zustände ist jeweils am Rand abgebildet.

Trotz des gemeinsamen Reaktionsschemas mit der Ringöffnung im angeregten Zustand und anschließender internen Konversion in der VHF-Konfiguration, das für die verschiedenen DHA Derivate nachgewiesen werden konnte, unterscheiden sich diese deutlich in ihrer Energielandschaft und folglich auch der Kinetik und den makroskopischen Schalteneigenschaften.

Wie kommen diese Unterschiede trotz der gemeinsamen Reaktionsschritte zustande? Was bestimmt die Existenz der Barriere oder der konischen Durchschneidung, die für die Geschwindigkeit sowie die Effizienz des Schaltens in beide Richtungen so bedeutend sind? Wie und an welcher Position des Reaktionspfades wird der mit der Photokonversion von DHA nach VHF konkurrierende Pfad in das System DHA/VHF eingeführt?

Diese Fragestellungen werden im nächsten Kapitel mit den Ergebnissen der Derivate DTE-DHA und DHN-DHA und lösungsmittelabhängigen Studien geklärt.

6.2 Einfluss von Substitution und Solvent

Bisher wurden DHA-Derivate aus zwei Klassen behandelt: CN-DHA mit einem aromatischem, frei drehbarem Substituenten und CP-DHA mit einem gesättigten Ring, der C2 und C3 miteinander verbindet und so für ein relativ starres Molekülgerüst sorgt. Die beiden Derivate unterscheiden sich also zumindest in zwei Eigenschaften ihrer Substituenten, der Aromatizität und der Beweglichkeit. So kann mit diesen Verbindungen allein keine eindeutige Zuordnung des Substitutionsmusters mit den energetischen Verhältnisse der einzelnen Reaktionsschritte und in Konsequenz mit den Schaltereigenschaften erstellt werden.

Mit den zwei weiteren hier untersuchten Derivaten kann dies bewerkstelligt werden und ein präzises Gesamtbild der DHA/VHF Photochromie entwickelt werden. DTE-DHA kann wie CN-DHA zur Klasse mit aromatischem, flexibel angehängtem Substituentem gezählt werden. Es ist eine besonders interessante Verbindung, da die Substituenten an Position 2 und 3 zusammen mit der dazwischen liegenden Doppelbindung eine zweite photochrome Einheit darstellen, ein Dithienylethen-Derivat [Iri00, Tiao4]. Die durch UV-Anregung induzierte Produktbildung der beiden photochromen Einheiten wurde nachgewiesen, so dass DTE-DHA tatsächlich ein biphotochromes Molekül mit der Möglichkeit des Multimode-Schaltens zu DTE-VHF und DHB-DHA ist [Mro99, Mro02]. Über die zeitaufgelöste Untersuchung der Photokonversionen aus der Stellung DTE-DHA kann insbesondere die Natur des konkurrierenden Pfades von DHA-Derivaten dieser Klasse verstanden werden.

Mit DHN-DHA als Mitglied einer dritten Klasse von DHA-Verbindungen sollte die Korrelation zwischen Substitution und molekularen Eigenschaften entschlüsselt werden: Zu diesem Zweck wurde die Dihydroazulen-Einheit mit dem Phenyl-Substituenten über eine Kette $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ verbrückt [Kus05], so dass DHN-DHA wie CN-DHA und DTE-DHA einen aromatischen Substituenten besitzt, seine Beweglichkeit aber ähnlich wie im Falle von CP-DHA stark eingeschränkt ist.

Die Reaktivität von DHN-DHA wurde in verschiedenen Lösungsmitteln nach Anregung bei 320 und 340 nm hinsichtlich der Primärdynamik untersucht. Die spektrale Entwicklung im UV-Nir zeigt das typische Verhalten der DHA/VHF Photochromie und ist in Abbildung 6.9 für das Lösungsmittel Ethanol dargestellt. Die Spektren nach 1 und 2 ps weisen die Signatur des angeregten VHF Zustandes auf. Innerhalb 10 ps zerfällt diese und die Bande des VHF Grundzustandes bildet sich um 475 nm heraus. Die Population von VHF bleibt stabil, bis sie über thermische Aktivierung auf der sub-Sekunden Skala zurück zum DHA-Zustand überführt wird. Die rasche thermische Rückreaktion wurde mit LED-

Laser-Flash-Experimenten aufgedeckt (siehe unten) und steht in Einklang mit den Beobachtungen von Dauerstrichexperimenten, mit denen das photochrome Produkt nicht stabil nachgewiesen oder charakterisiert werden konnte [Kus05].

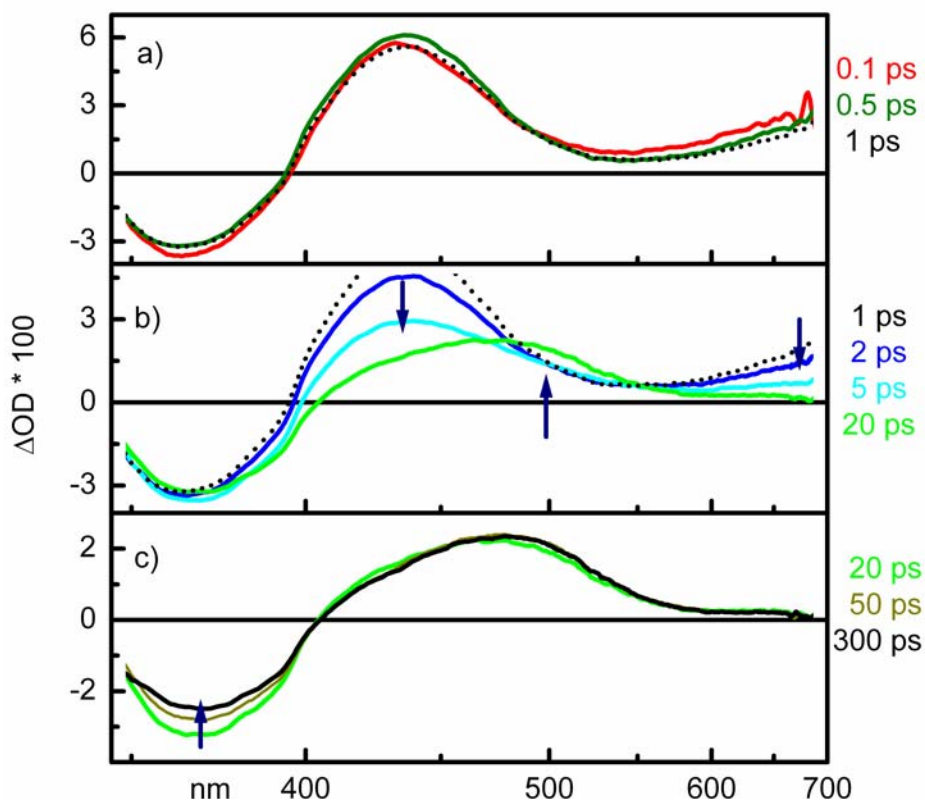


Abb. 6.9: Transiente Absorption von DHN-DHA in Ethanol nach Anregung bei 340 nm. a) Entwicklung im angeregten Zustand, b) Konversion vom angeregten Zustand des VHF zu seinem Grundzustand mit den typischen spektralen Signaturen im Sichtbaren und c) teilweise Erholung der DHA-Grundzustandsabsorption. Die Pfeile zeigen die Ab- oder Zunahme der optischen Dichte an.

Wie der Absorptionsanstieg im UV zeigt, wird nach der zwei-Schritte Konversion von DHA zu VHF der DHA-Grundzustand zu einem signifikanten Anteil wieder bevölkert (siehe Abb. 6.9 c)). Die Quantenausbeute der photochromen Reaktion liegt also deutlich unter 1. DHN-DHA verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie CN-DHA. Das dynamische Verhalten der Transformation zu VHF hingegen weist eine Charakteristik auf, die weder direkt dem Schema von CP-DHA noch dem von CN-DHA folgt (siehe Abbildung 6.10 und Tabelle 6.1). Die erste Zeitkonstante hat leicht größere Werte als die von CN-DHA in den jeweiligen Lösungsmitteln, aber auch die zweite Zeitkonstante zeigt eine starke Lösungsmittelabhängigkeit mit deutlich geringeren Werten als in CN-DHA (siehe auch Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse zu den vier DHA-Derivaten in Tabelle 6.2).

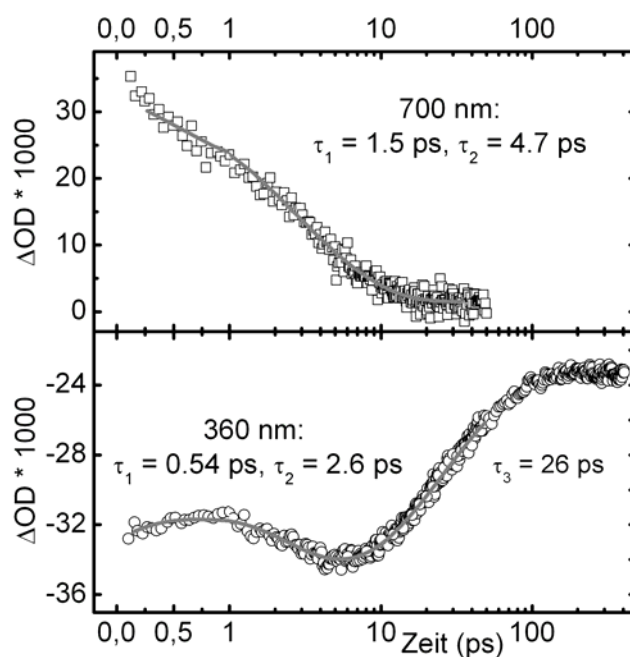


Abb. 6.10: Transiente Absorptionsänderung von DHN-DHA in Ethanol nach Anregung bei 340 nm abgefragt bei 700 nm und 360 nm. Die Zeitskala ab 1 ps ist logarithmisch.

Solvent	Anregung	Abfrage 700 nm:				Abfrage 360 nm:					
		τ_1 (ps)	a_1/a_0	τ_2 (ps)	a_2/a_0	τ_1 (ps)	a_1/a_0	τ_2 (ps)	a_2/a_0	τ_3 (ps)	a_3/a_0
MeCN	320nm	<0.3	-	1.9	+~1						
CH	320nm	1.7	+0.25	6.9	+0.74						
CH	340nm	1.9 ^a	+0.51	7.4 ^a	+0.49	0.43	-0.12	4.7	+0.36	33	-0.37
EtOH	340nm	1.5	+0.36	4.7	+0.61	0.54	-0.13	2.6	+0.27	26	-0.42

^a abgefragt bei 660 nm.

Tabelle 6.1: Zeitkonstanten der multiexponentiellen Anpassungskurven an die kinetischen Messungen von DHN-DHA in den Lösungsmitteln Acetonitril, Cyclohexan und Ethanol.

Mit den Daten der zeitaufgelösten Messungen an DHN-DHA kann im Vergleich mit den Ergebnissen der anderen DHA-Derivate der Einfluss der Substitution auf die Reaktivität eindeutig nachgewiesen werden. Im Folgenden wird das Substitutionsmuster mit den molekularen Mechanismen des photochromen Schaltens und der möglichen physikalischen Deaktivierung korreliert.

Barriere zwischen DHA* und VHF* für elektronisch ungesättigte Substitution

Für DHN-DHA, CN-DHA und DTE-DHA ist die Ringöffnung von DHA* zu VHF* gekennzeichnet von einer Kinetik im unteren ps Bereich. Die Beschleunigung in polaren Lösungsmitteln mit schneller Lösungsmittelreorganisation wird weiter unten diskutiert. Die entsprechende Barriere liegt gemäß den oben dargelegten Abschätzungen im Bereich von 1000 cm^{-1} . Das Fehlen der Barriere im Fall von CP-DHA kann mit der elektronischen Struktur dieser Verbindung begründet werden: CP-DHA ist das einzige der untersuchten Systeme, dessen Substituent elektronisch gesättigt ist. Seine Absorptionsbande liegt bei 320 nm wie die des unsubstituierten DHA-Chromophors. Folglich sind die DHA-Konjugation und deren elektronische Anregung auf der Azulen-Einheit konzentriert. Dies spiegelt sich auch in der S_0 - S_1 Absorption wieder, die gegenüber der von DHA-Vertretern mit aromatischen Substituenten um etwa 3500 cm^{-1} zu höheren Energien hin verschoben ist [Ern00, Gör93, Gör95]. Die elektronische Delokalisation der Wellenfunktion betrifft vor allem DHA*, der S_0 - S_1 Übergang von VHF variiert nur unwesentlich mit den beiden DHA-Klassen, wie die praktisch von der Substitution unabhängige Position der Absorptionsbande von VHF zeigt.³⁵ Das somit relativ zu VHF* erhöhte energetische Niveau von CP-DHA* bringt das System in eine für eine rasche Konversion optimale Konstellation (siehe Abbildung 6.8), in der Marcus-Terminologie vom normalen in den optimalen Bereich für den ET. Um wie viel DHA* gegenüber VHF* durch den ungesättigten Substituenten abgesenkt wird, kann nicht ohne weiteres festgestellt werden, da ein gewisser Anteil des um 3500 cm^{-1} verminderten optischen Übergangs durch ein Anheben des DHA Grundzustands hervorgerufen wird. Der Effekt des Absenkens des LUMO und des Anhebens des HOMO von π -Systemen durch ungesättigte Substitution wurde unter anderem für Cycloadditionen, ein den elektrozyklischen Reaktionen verwandter Reaktionstyp, auch quantitativ behandelt [Hou73a, Hou73b].

³⁵ Auch die Topologie der Grundzustandsfläche zwischen DHA und VHF scheint für die verschiedenen DHA-Klassen ähnlich zu sein, wie die Barrieren um 80 kJ/mol ($= 6700\text{ cm}^{-1}$) für CN-DHA und CP-DHA (in MeCN / Aceton) zeigen.

Existenz des nicht-reaktiven Pfades für elektronisch ungesättigte Substitution

Die elektronische Delokalisation über den Substituenten eröffnet auch die Möglichkeit der nicht-reaktiven Deaktivierung des S_1 von DHA. Während CP-DHA mit seinem gesättigten Substituenten vollständige Konversion zu VHF aufweist, haben die hier untersuchten Derivate mit verminderter Konversion zu VHF alle den aromatischen Charakter des Substituenten gemein. Die molekulare Rigidität scheidet als für die hohe Effizienz verantwortlicher Parameter aus, da auch das verbrückte DHN-DHA einen relevanten nicht-reaktiven Beitrag aufweist wie die transienten Absorptionsmessungen gezeigt haben.

Lokalisierung der Abzweigung des nicht-reaktiven Pfades

Neben den Substituenten hat auch das Lösungsmittel signifikanten Einfluss auf die Schaltereigenschaften, so dass lösungsmittelabhängige Studien weitere Informationen zur Aufklärung des Charakters der Reaktionsschritte beitragen können. So ist es instruktiv die makroskopischen Ausbeuten des Schaltens in Abhängigkeit der Lösungsmiteleigenschaften zu betrachten, um die Abzweigung zum nicht-reaktiven Reaktionspfad zu lokalisieren. Die Produktausbeute von CN-DHA nimmt mit höherer Viskosität der Umgebung ab [Gör93]. Der nicht-reaktive Reaktionspfad steht also in Konkurrenz zu einem Prozess der Photokonversion zu VHF, der starke strukturelle Umordnung mit sich bringt und daher durch den Lösungsmittelwiderstand verlangsamt wird. Höhere Polarität und kurze Solvationszeit führen hingegen zu höherer Ausbeute: Dies ist ein Anzeichen für Konkurrenz zu einem Prozess, dessen Übergangs- beziehungsweise Produktzustand polarer als der nicht-reaktive Zustand ist. Der zum DHA zurück führende Zustand muss außerdem von einem elektronisch angeregten Niveau erfolgen wie die Ergebnisse der transienten Spektroskopie im Bereich der Grundzustandsabsorption von DHA gezeigt haben. Diese Eigenschaften treffen auf den ET zwischen DHA^* und VHF^* und der damit einhergehenden Ringöffnung zu, so dass die Verzweigung auf der Potentialfläche von DHA^* lokalisiert werden kann und parallel zur Ringöffnung abläuft. Die alternative Abzweigung nach der Ringöffnung und während der internen Konversion der VHF-Konformation könnte insbesondere nicht die Korrelation mit der Polarität und der Solvationszeit erklären.

Unabhängig von dieser Argumentation sprechen auch die Resultate der zeitaufgelösten Experimente für ein Abzweigen vom DHA^* . Der sehr gut definierte isobestische Punkt, der während der internen Konversion von VHF^* zu VHF im gelben Spektralbereich beobachtet wird (für CN-DHA in Ethanol bei 595 nm, siehe Abbildung 6.4 und Anhang D1) zeigt, dass dieser Reaktionsschritt keine weiteren Produkte involviert: die Summe der Population von VHF^* und VHF bleibt konstant, eine dritte Spezies ist nicht involviert. Der zweite isobestische Punkt bei 475 nm ist nicht so scharf definiert. In DHN-DHA ist er überhaupt nicht zu erkennen. Im blauen und UV Bereich wird die spektrale Evolution der

internen Konversion offensichtlich von der transienten Absorptionsänderung des Reaktionspfades überlagert, der zurück zum DHA Grundzustand führt.

Die Barriere zwischen DHA* und VHF* hat somit entscheidenden Einfluss auf die Quantenausbeute, da sie die Verweildauer der Population auf DHA* bestimmt. Für polare Lösungsmittel mit kurzer dielektrischer Antwortzeit wird VHF* als CT schneller erreicht als in unpolarer Umgebung: Die durch die Photoanregung ausgelöste Reorganisation der Lösungsmittelumgebung stabilisiert den CT relativ zum lokal angeregten Zustand, so dass während der Solvation die freie Energie ΔG^0 vergrößert und die Barriere ΔG^\ddagger verkleinert wird. Dieser Prozess läuft analog zur dynamischen Solvent Kontrolle ab, wie sie in Kapitel 4 an CVL untersucht wurde.

Die experimentell ermittelten Zeitkonstanten, die mit der Ringöffnung assoziiert werden, sind mit dem bekannten Solvationsverhalten der jeweiligen Lösungsmittel (siehe zum Beispiel [Mar95] und Tabelle 4.1) korreliert. Die Dynamik in Richtung des nicht-reaktiven Pfads der untersuchten Derivate hingegen variiert nicht signifikant mit dem Solvent. Über die Ringöffnungsdynamik wird so die Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeute eingeführt. Letztere lässt sich in der beschriebenen Konstellation aus den Raten der Ringöffnung k_{ro} und der Rate des Populationstransfers zum nicht-reaktiven Pfad k_{nr} ermitteln:

$$(F6.1) \quad \Phi_{VHF} = k_{ro} / (k_{ro} + k_{nr})$$

Die so aus den zeitaufgelösten Messungen bestimmten Quantenausbeuten geben die Tendenz der über Dauerstrichmessungen bekannten Werte wieder [Gör93] (siehe Tabelle 6.2). Die Abweichung ist im Rahmen der Messgenauigkeit der beiden Experimente gering, auch im Bereich geringer Konversionseffizienz: Über Formel 6.1 wurde die Ausbeute der Photokonversion von DTE-DHA nach DTE-VHF zu 15 % bestimmt im Vergleich zum aktinometrisch bestimmten Wert von 10 % [Mro01]. Für DHN-DHA wurde die Konversion zum VHF Grundzustand ähnlich wie für CN-DHA in drei sich in Polarität und Solvationszeit deutlich unterschiedlichen Lösungsmitteln in Echtzeit verfolgt und so auch hier die dynamischen Kontrolle der Ringöffnung über die Barriere eindeutig nachgewiesen. Für DHN-DHA liegen keine aktinometrischen Werte vor, da es thermisch zu instabil ist, um mit Dauerstrichmethoden untersucht werden zu können.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Ratenmodelle basierend auf einer Gleichgewichtskonstellation für die beschriebene Entvölkerung eines Zustandes über zwei parallel Kanäle für Zerfall und Bevölkerung der drei beteiligten Zustände identische Kinetiken vorsehen: Im Fall irreversibler Entvölkerung wird ein monoexponentielles Verhalten mit einer beobachtbaren Rate $k_{obs} = k_{ro} + k_{nr}$ erwartet, im Fall der Beteiligung eines reversiblen Reakti-

onsschrittes biexponentielles Verhalten³⁶.

Die photoinduzierte Absorptionsänderung der DHA-Derivate weist dieses einheitliche zeitliche Verhalten nicht auf. Im Bereich der Absorption der angeregten Zustände von DHA und VHF werden die Zeitkurven am besten mit einer Zeitkonstanten im ps-Bereich angepasst. Der Wert verringert sich in polarer Umgebung mit schneller Solvationsdynamik wie Acetonitril auf wenige 100 fs und liegt in diesem Lösungsmittel im Bereich der Zeitauflösung der Breitbandmessungen. Da die ps-Kinetik auch im unpolaren Cyclohexan starke Beiträge hat, kann sie nicht mit Solvationsprozessen identifiziert werden. Der Zerfall der Absorption des initial angeregten DHA* mit der charakteristischen Signatur um 650 nm ist mit dem Populationstransfer zum VHF* verbunden. Im UV bis blauen - und in Abhängigkeit vom Derivat teils grünen – Spektralbereich nimmt die Absorption unabhängig vom Lösungsmittel mit 400 – 500 fs zu. Für DTE-DHA kann diese Absorption einer transienten Spezies dank deren bekannter Absorptionscharakteristik zugeordnet werden (siehe nächster Abschnitt).

Die Ursache für die Abweichung vom klassischen Ratenverhalten ist im nicht-statistischem Regime zu finden, in dem sich das molekulare System nach der Photoanregung und auf der Zeitskala der beschriebenen Prozesse befindet. Der optische Übergang führt mit einer Exzessenergie von mehreren 1000 cm⁻¹ zu einer starken Auslenkung der Kerne gegenüber ihrer neuen Gleichgewichtslage des angeregten Zustands. Die Bewegung des Wellenpakets weg von der Franck-Condon-Region die Potentialfläche hinab hat stark ballistischen Charakter. Diese konzentrierte, gezielte Bewegung zeigt sich unter anderem in den ausgeprägten oszillatorischen Beiträgen der kohärenten Wellenpaketsdynamik (siehe zum Beispiel Abbildung 6.5b, 6.11 oder Anhang 8): entlang gebundener Kernkoordinaten bewegt sich das Wellenpaket periodisch auf der PES vor und zurück. Die experimentell beobachteten Zeitkonstanten sind also weniger dem Überqueren von Energiebarrieren aus einer statistischen verteilten Population zuzuordnen. Sie geben vielmehr das Erreichen der Bereiche auf der Potentialfläche wieder, die in Richtung Ringöffnung und konkurrierendem Pfad führen. In polarer Umgebung ist die Energietopologie für die zwei Abzweigungen ähnlich günstig, so dass das Wellenpaket die beiden praktisch gleichzeitig erreicht und sich in ähnlichen Proportionen aufteilt. Auf der Zeitskala der Verzweigung findet typischerweise auch die Umverteilung der Schwingungsenergie insbesondere innerhalb des Moleküls statt. Dies kann auch das Dephasieren des kohärenten Wellenpaketes erklären. Die Effizienz von Prozessen, die an spezifische Moden gekoppelt sind, kann mit fortschreitender Schwingungsrelaxation daher ab- oder zunehmen. Die die Photokonversi-

³⁶ $k_{obs1}, k_{obs2} = 0.5 \left(k_1 + k_2 + k_3 \pm \sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_2k_3} \right)$ mit k_2 als der zu k_1 reversiblen Rate. Herleitung zu finden in [Min05].

on von DHA nach VHF entscheidend bestimmende primäre Reaktivität läuft also in einem stark nicht-statischem Regime ab im Übergang von ballistischem zu statistischem Verhalten und ist zumindest schwierig zu modellieren. Die beschriebene Interpretation der beobachteten Zeitkonstanten ist jedenfalls für die untersuchten typischen Vertreter der DHA-Familie kohärent mit erstaunlich guter Übereinstimmung der abgeleiteten Quantenausbeuten zu den aktinometrisch bestimmten.

Charakter des nicht-reaktiven Reaktionspfades

Der phänomenologische Ansatz über den Vergleich der vier DHA-Derivate zeigt, dass die aromatischen Substituenten die Effizienz hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausbeute der Ringöffnung vermindern. Über den Charakter des nicht-reaktiven Reaktionspfades gibt unter anderem auch die Photokonversion von DTE-DHA zu DTE-VHF und DHB-DHA Aufschluss. Anregung bei 366 nm führt mit je $\sim 10\%$ Quantenausbeute zu DTE-VHF und DHB-DHA [Mro01]. Dass die Konversion zu letzterem Schaltzustand bei dieser Anregungswellenlänge möglich ist, ist eigentlich nicht zu erwarten, da der Chromophor von DTE-Derivaten ähnlicher Größe und Zusammensetzung unter 300 nm absorbiert [Iri00b, Dej03]. Die Absorption kommt dabei durch den Thiophen-Ring zustande und ist auf Grund geringer Wechselwirkung mit dem Ethen-Gerüst leicht rotverschoben. Kernspinresonanzmessungen haben die nicht-planare Konformation für ein DTE-Derivate bestätigt und gezeigt, dass die Thiophen-Einheiten in paralleler und anti-paralleler Orientierung vorliegen [Uch90]. Auch in DTE-DHA wechselwirken die beiden Chromophore der DTE-Einheit nur schwach mit dem DHA-Gerüst wie die Absorptionscharakteristik zeigt [Mro99, Mro01]: Die DTE-DHA-Bande liegt um 350 nm und somit gegenüber dem unsubstituierten Gerüst ähnlich rotverschoben wie die typischen aromatischen DHA-Vertreter. Die beiden Thiophen-Einheiten sind auch in DTE-DHA relativ zueinander und zur Azulene-Einheit deutlich verdreht [Mro01].

Die elektronische Delokalisation zum Substituenten, die allgemein für die Aryl-substituierten DHA-Derivate zur physikalischen Deaktivierung zurück zu DHA führt, ermöglicht im Fall von DTE-DHA die Population des angeregten Zustandes der DTE-Einheit und in der Folge dessen Photoreaktivität. So kann auch bei der Anregungswellenlänge von 340 beziehungsweise 377 nm der zeitaufgelösten Messungen die DTE-Einheit schwerlich direkt bevölkert werden. Dementsprechend konnte über die Signatur der Oszillationen des durch den Anregungspuls kohärent präparierten Wellenpakets (siehe Abbildung 6.11b) und der transienten Spektren der Charakter des optisch angeregten Zustand als DHA* identifiziert werden. DTE-VHF entwickelt sich von DHA* aus über den typischen zwei-Schritte-Mechanismus der DHA/VHF Konversion, der unter anderem am Zerfall der ESA bei 630nm zu erkennen ist.

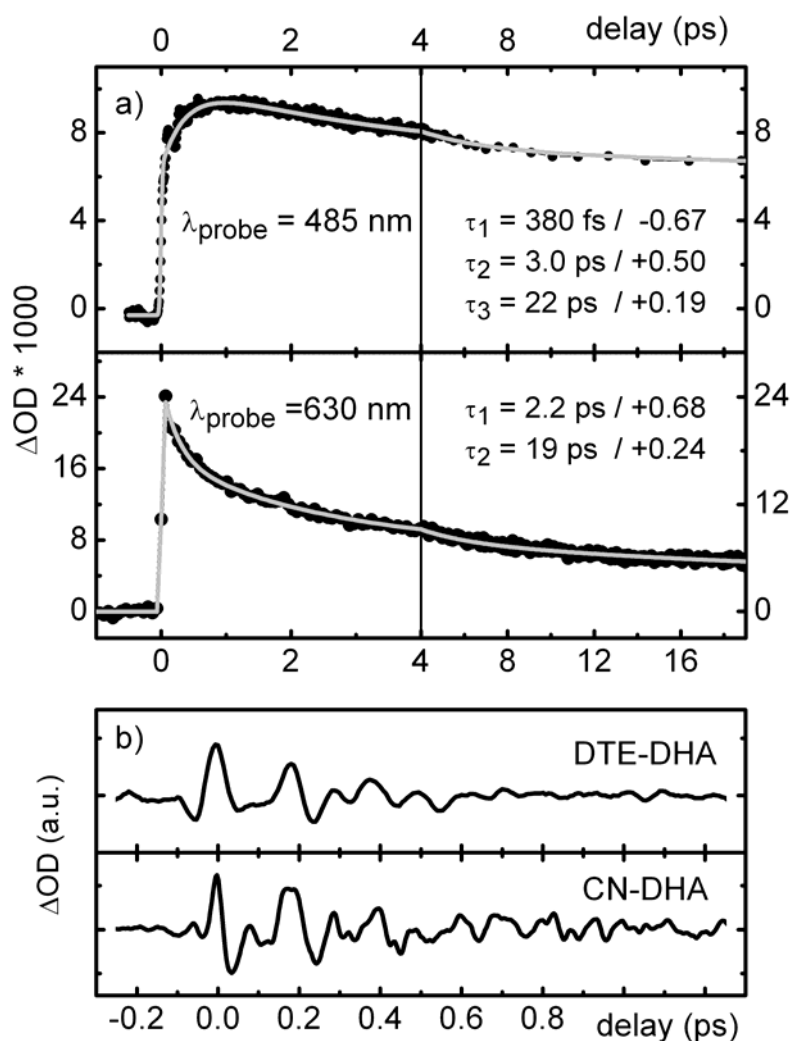


Abb. 6.11: a) Transiente Absorption von DTE-DHA in Acetonitril nach Anregung bei 340 nm. Die grauen Kurven sind multiexponentielle Anpassungskurven mit den angegebenen Zeitkonstanten und relativen Amplituden. b) Oszillationen des kohärenten Wellenpakets bei 630 nm nach Abzug der multi-exponentiellen Anpassungskurve von den experimentellen Daten. DTE-DHA weist eine ähnliche Signatur wie CN-DHA auf.

Mit den frei beweglichen und aromatischen Substituenten von DTE-DHA werden dabei die Teilschritte analog zu CN-DHA bestimmt: die Ringöffnung verläuft über eine Barriere (2,2 ps) gefolgt von einer internen Konversion (20 ps). Parallel dazu bildet sich das finale Produkt der DTE-Photochromie mit seiner charakteristischen Absorption im sichtbaren heraus noch bevor die Ringöffnung zu VHF* abgeschlossen ist (siehe Kurve bei 485 nm). Wie für die anderen Derivate mit aromatischen Substituenten wurde ein ultraschneller Absorptionsanstieg mit einer Zeitkonstanten um 400 fs aufgedeckt. Im Fall von DTE-DHA handelt es sich dabei um Absorption im violetten bis grünen Spektralbereich, die typisch für die Bande des ersten angeregten Zustandes der DTE-Einheit ist [Han02]. Das

Produkt DHB wird entsprechend des bekannten Reaktionsschemas von DTE-Derivaten in seiner finalen Form mit der Absorptionsbande um 500 nm innerhalb weniger ps gebildet [Ern01, Han02, Tam96]. Die UV-Anregung von DTE-DHA führt also ausgehend von DHA* zur parallelen Reaktion in Richtung der beiden photochromen Produkte. In diesem Sinn ist die biphotochrome Verbindung ein DHA-Derivat mit zwei 2,5-Dimethylthiophen Substituenten.

Die Übertragung elektronischer Energie vom ursprünglich angeregten DHA Chromophor zum Arylring steht also allgemein in Konkurrenz zum ET der Ringöffnung. Mit dieser Erkenntnis kann jetzt die Abhängigkeit der makroskopischen Quantenausbeute der DHA-Derivate in Abhängigkeit von Substitution und Lösungsmittel diskutiert werden. Die Quantenausbeuten einer Vielzahl von Derivaten werden vor allem in den Referenzen [Gör93, Gör95, Mro01a] aufgelistet. Da für CN-DHA und DHN-DHA die lösungsmittelabhängigen Studien keine signifikante Variation der mit der Energieübertragung zum konkurrierenden Reaktionspfad assoziierten Zeitkonstante zeigen, scheint der entsprechende Zustand keinen ausgeprägten CT-Charakter zu besitzen. So wird in polaren Lösungsmitteln die polare Ringöffnung bevorzugt, was die Zunahme der Quantenausbeuten mit steigender Polarität und schnellerer Lösungsmittelantwort erklärt. Nimmt die Elektro negativität des Substituenten zu, so dass ein zweiter, stark polarer CT-Zustand mit größerem Dipolmoment entsteht, wird die Korrelation zwischen polarer Lösungsmittelantwort und Ausbeute der DHA/VHF Konversion invertiert. Für das Derivat mit dem stark elektronegativen Substituenten 3,5-(NO₂)₂-Phenyl nimmt die Effizienz von 50% in Cyclohexan auf 9% in Ethanol und 0,2% in Acetonitril ab [Gör95]. Diese Situation mit zwei konkurrierenden CT-Zuständen ist ähnlich der in CVL (Kapitel 4). Im Gegensatz zu CVL sind die beiden CT dieser Klasse von DHA-Derivaten allerdings keine direkten Nachbarn auf der Potentialfläche des angeregten Niveaus. Sie werden ausgehend von DHA* bevölkert und rasch auf der ps-Skala über Folgeprozesse deaktiviert. Für die finale Produktverteilung ist daher nicht ausschließlich das Solvatationsvermögen, sondern auch die Solvatationsdynamik ausschlaggebend.

Existenz der konischen Durchschneidung in rigiden Derivaten

Die Deaktivierung von VHF* nach VHF erfolgt in den aromatisch substituierten Derivaten mit beweglichen Substituenten wie CN-DHA und DTE-DHA über interne Konversion auf der Skala von 10 bis 20 ps. CP-VHF* als rigides Molekül mit gesättigten Substituenten wird über eine konische Durchschneidung mit einer Zeitkonstanten von 600 fs in den Grundzustand von VHF geführt. Die experimentellen Beobachtungen am Vertreter der DHA-Klasse rigides Molekül mit elektronegativen Substituenten, DHN-DHA, erlauben es die Existenz der konischen Durchschneidung auf die Rigidität der molekularen

Struktur zurückzuführen.

Die Kinetik dieses Derivats zeigt eine besonders starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel (siehe Abbildung 6.12). Wie auf Grund des ungesättigten Charakters der Arylgruppe erwartet, wird der erste Reaktionsschritt, die Ringöffnung, durch die Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle nach Photoanregung beschleunigt (siehe Tabelle 6.1). Im Gegensatz zu CN-DHA weist aber auch die Kinetik der elektronischen Deaktivierung der VHF Konfiguration die starke Korrelation mit der Solvation auf. Die zweite Zeitkonstante folgt der ersten mit Werten von 1,9 ps in Acetonitril, 4,7 ps in Ethanol und 6,9 ps in Cyclohexan. Eine interne Konversion gemäß dem Energie-Bandlücke Gesetz kann dieses Verhalten nicht erklären [Sie67, Tur91]: Trotz ähnlichem Energieabstand in Acetonitril und Ethanol ist die Dynamik in Acetonitril mehr als doppelt so schnell. Außerdem ist der S_0 - S_1 -Übergang von *s-cis*-CN-VHF um über 1440 cm^{-1} geringer als der von DHN-DHA und dennoch ist die elektronische Deaktivierung deutlich langsamer. Die deutlich schnellere Deaktivierung im Vergleich zu CN-DHA und DTE-DHA kann mit einer konischen Durchschneidung erklärt werden, die Lösungsmittelabhängigkeit mit einer Raten limitierenden Wirkung der Ringöffnung auf den nachfolgenden ultraschnellen Prozess. Die Existenz der konischen Durchschneidung auf dem Reaktionspfad rigider DHA-Derivate ist konsistent mit den theoretischen Studien von Boggio-Pasqua et al. [Bog02] zu verschiedenen CP-DHA ähnlichen Modellverbindungen, die alle eine verbrückte Struktur um die Atome C2 und C3 aufweisen und für die die konische Durchschneidung auf der VHF-Potentialfläche gezeigt wird.

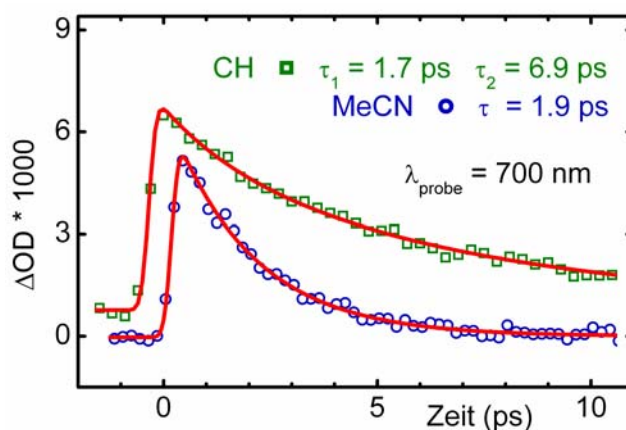


Abb. 6.12: Vergleich der transienten Absorption von DHN-DHA in Cyclohexan (CH) und Acetonitril (MeCN) nach Anregung bei 320 nm aufgenommen bei 700 nm im Bereich der Absorption der angeregten Zustände. Die roten Kurven sind exponentielle Anpassungskurven mit den angegebenen Zeitkonstanten.

Thermische Stabilität des VHF-Isomers

Die Derivate CN-VHF, DTE-VHF und CP-VHF sind auf der Skala von Stunden stabil. Wie insbesondere der Vergleich des flexiblen CN-VHF mit dem verbrückten CP-VHF zeigt, ist offensichtlich nicht die *cis-trans*-Isomerisierung der Raten bestimmende Schritt der Grundzustandsreaktion von VHF nach DHA: Für beide Derivate wurden ähnliche Energiebarrieren ermittelt, auf Grund des geringeren präexponentiellen Faktors ist CP-DHA die etwas stabilere Verbindung [Ern00, Gör93]. Auch die mit der Polarität zunehmende Rate der Aryl-Derivate weist auf einen polaren Übergangszustand des Geschwindigkeitbestimmenden Schrittes hin, so dass die Energiebarriere auch für diese Klasse zwischen *s-cis*-VHF und DHA lokalisiert ist.

Für DHN-DHA konnte die VHF-Struktur nicht über Dauerstrichmethoden nachgewiesen werden. Um auch diesen Reaktionszyklus in seiner Gesamtheit aufzulösen, wurde die thermische Rückreaktion über LED-Laser-Flash-Experimente mit der abstimmbaren fs-Anregungsquelle aufgelöst. Dazu wurde die Repetitionsrate über zwei mit der kHz Laserquelle synchronisierten Chopperräder auf 1 Hz reduziert.

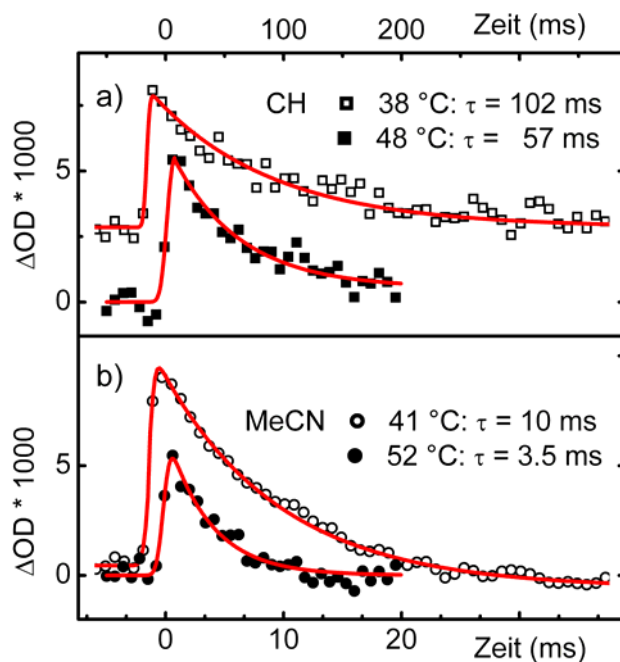


Abb.6.13: Millisekunden Kinetik der thermisch aktivierten Rückreaktion von DHN-DHA in Abhängigkeit der Temperatur in a) Cyclohexan und b) Acetonitril. Die Photo-konversion zu VHF wurde bei 320 nm unter identischen Anregungsbedingungen wie im fs-Experiment ausgelöst, der Zerfall des VHF-Isomers mit einer LED bei 475 nm aufgenommen.

Wie in Abbildung 6.13 zu sehen, ist die Rückreaktion im polaren, schwach viskosen Lösungsmittel Acetonitril gegenüber dem unpolaren Cyclohexan mit mittlerer Viskosität um eine Größenordnung schneller. Die ausschlaggebende Lösungsmiteleigenschaft ist die Polarität, da auch im stark viskosen aber polaren Benzonitril eine deutlich größere Rate als in Cyclohexan bestimmt wurde (siehe Tabelle 6.2).

Diese Ergebnisse weisen in Übereinstimmung mit Beobachtungen an einem anderen über einen 6-Ring verbrückten Derivat [Gie89] darauf hin, dass nicht die Verbrückung generell ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist sondern ihre Realisierung: bei ansonsten gleich bleibenden molekularen Parametern führt ein 6-Ring gegenüber einem 5-Ring zu einer Beschleunigung um mehrere Größenordnungen.

Mit der schnellen thermischen Rückreaktion bei gleichzeitig hoher Quantenausbeute und der für die DHA-Familie typischen guten UV-Abdeckung ist DHN-DHA besonders gut geeignet für den Einsatz in phototropen Gläsern. Bisherige Lösungen reagieren für viele Anwendungen zu langsam auf eine rasche Abnahme der Helligkeit. Sonnenbrillen mit einer Beschichtung basierend auf DHN-DHA können Helligkeitsunterschiede auf der Zeitskala der menschlichen Wahrnehmung instantan ausgleichen.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Korrelationen zwischen dem Substitutionsmuster und der Reaktivität (Abbildung 6.14): Die Delokalisation über elektronisch ungesättigte Substituenten bestimmt die Ausbeute des Schaltvorgangs, da sie die Möglichkeit einer physikalischen Deaktivierung einführt und die Kinetik der Ring-Öffnung durch eine Barriere verlangsamt. Für die Effizienz des Schaltens zu VHF ist also nicht die konische Durchschneidung verantwortlich, die durch die Rigidität der Struktur eingeführt wird. Diese betrifft vielmehr die Möglichkeit der photoinduzierten Reaktion von VHF nach DHA, die durch die starke Kopplung von angeregtem und Grundzustand der VHF-Geometrie unterdrückt wird.

Tabelle 6.2: Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse. Die Zeitkonstanten der Reaktionsschritte der photoinduzierten Konversion von DHA zu VHF und der konkurrierenden physikalischen Deaktivierung wurden aus der (multi-) exponentiellen Anpassung an die kinetischen Daten erhalten. Hier werden die Werte zu den Messungen nach Anregung bei 340 nm angegeben soweit nicht anders angezeigt. Mit den entsprechenden Raten und dem Reaktionsmodell dargestellt in Abbildung 6.14 wurden die Quantenausbeuten der Photokonversion berechnet; zum Vergleich sind die aktinometrisch bestimmten Werte gegeben. Die Rückreaktion von VHF zu DHA ist thermisch aktiviert; Photokonversion ist möglich für flexible Verbindungen von *s-cis*-VHF.

X-DHA	DHA* →VHF*		DHA* →conc		$\Phi_{\text{DHA} \rightarrow \text{VHF}}$		VHF* → VHF	VHF→DHA	
	(ps)		(ps)		%		(ps)	photo-induced	thermal at RT (s)
CN-									
MeCN	0.35 ^a		0.43		60 ^b	55 ^c	10 ^a		6250 ^b
MeOH	1.2 ^a						13 ^a	from CN-	
EtOH	1.3		0.42		35 ^b	24 ^c	13	VHF-cis ^d	5000 ^b
CH	1.3				40 ^b	(MCH)	13		125000 ^b
DHN-									
MeCN	~<0.3 ^e				<80 ^f		2		0.09
EtOH	1.5		0.54		26 ^c		5	Not expected	
CH	1.7 ^e	1.9	0.43		18 ^c		7		~0.65
BZCN									0.14
CP-									
Aceton ^g			-		100 ^b		~0.6	no	21600
MeCN	<0.05		-		100 ^c		0.6		
DTE-									
MeCN	2.2		0.38		10 ^h	15 ^c	20	expected	30 ^h

^a Anhang 8

^b [Gör93]

^c berechnet über $\Phi = k_{r.o.} / (k_{r.o.} + k_{conc.})$ mit $k_i = 1/\tau_i$ aus zeitaufgelösten Experimenten

^d Anhang 7

^e Anregung bei 320 nm

^f obere Grenze abgeschätzt über den Anstieg der Grundzustandsabsorption von DHN-DHA zwischen 10 und 1000 ps Zeitverzögerung

^g [Ern00], Anregung bei 320 nm, Zeitauflösung ~ 0.5 ps

^h [Mro01]

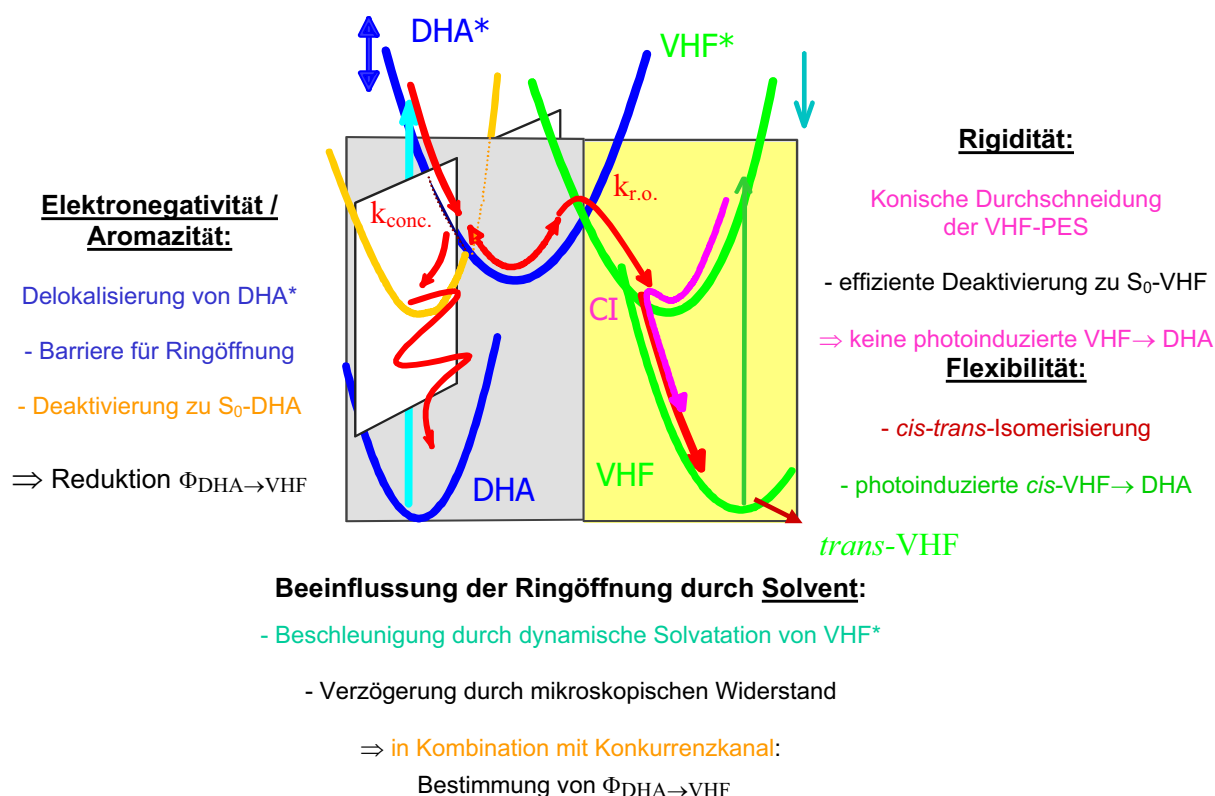


Abb. 6.14: Allgemeines Schema zur Reaktivität von DHA / VHF. Der Einfluss der strukturellen Parameter und des Lösungsmittels auf Photophysik und – chromie wird zusammengefasst

Ein optimiertes Schaltermolekül basierend auf der DHA/VHF Photochromie sollte demnach einen gesättigten Substituenten besitzen und möglichst in stark polarer Umgebung gehalten werden, um so eine vollständige und ultraschnelle Konversion von DHA zum VHF zu gewährleisten. Die Struktur sollte prinzipiell beweglich um C2-C3 sein, so dass die inverse Konversion von *s-cis*-VHF nach DHA photoinduziert werden kann. Diese Konstellation erlaubt ein bidirektionales photoinduziertes Schalten. Die Bidirektionalität ist allerdings nur in einem beschränkten Zeitfenster nach der DHA/VHF Konversion möglich, da sich *s-cis*-VHF nach *s-trans*-VHF thermisch umlagert und die *trans*-Konformation die photoinduzierte Rückreaktion blockiert. Erfordert die gewünschte Anwendung eine zeitlich unbeschränkte Bidirektionalität, so muss die *cis-trans* Isomerisierung von VHF verhindert werden. Ein molekulares Verbrücken von C2-C3 ist dazu nicht geeignet, da dadurch die konische Durchschneidung eingeführt wird, die ebenfalls die Rückreaktion blockiert.

Die Beweglichkeit muss vielmehr durch Einwirkung von außen soweit eingeschränkt werden, dass die raumgreifende Konformationsänderung der Grundzustandsisomerisierung verhindert wird, ohne die Ringöffnung zu behindern. Die Realisierung der Schaltereinheit in kristalliner Form ist im Fall von DHA nicht möglich [Dau86], da bereits die Ringöffnung zu VHF eine deutliche Konfigurationsänderung mit sich bringt, die zusätzlichen Raum in allen Dimensionen erfordert: So vergrößert sich der Abstand der Kohlenstoffatome an der Bruchstelle gemäß [Bog02] von 1,6 Angstrom in der DHA-Konfiguration auf 3,3 Angstrom in der VHF-Konfiguration, wobei durch die Planarisierung der Struktur auch die Länge des Moleküls um einige Angstrom zunimmt.

Zeolithe mit ihren mikroporösen Strukturen sind geeignet als Wirtsstruktur für organische Moleküle (siehe nächstes Kapitel). Dank der Vielzahl ihrer Erscheinungsformen mit verschieden großen Hohlräumen und Kanälen sowie der Möglichkeit, Strukturen gezielt zu synthetisieren, sollte es möglich sein ein Wirt-Gast-System mit einem DHA-Derivat zu kreieren und dessen Funktionalität zu kontrollieren. Mit in Zeolithen eingebauten photochromen DHA-Derivaten könnten so wohlgeordnete supramolekulare optoelektronische Einheiten auf der Nanometerskala gebildet werden, die gleichzeitig ihre gezielte räumliche Adressierung erlauben würden.

7 Femtochemie in kolloidalen Zeolithen

Zeolithe sind mikroporöse Kristalle aus Aluminium-Silikaten und seltener auch Aluminium-Phosphaten. SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraeder als kleinste Baueinheit sind über die Sauerstoffatome verbunden und bilden das Kristallgitter mit Hohlräumen im Bereich einiger Angstrom bis weniger Nanometer aus. Die vielfältigen dreidimensionalen Anordnungsmöglichkeiten von Tetraedern führen zu über 170 aktuell bekannten, natürlichen und synthetischen Zeolithstrukturen (siehe Webauftritt der „International Zeolite Association“ unter www.iza-structure.org/databases/). Diese variieren in Form und Größe der Hohlräume und Porenöffnungen sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften ihrer Nanostrukturen. Ein wichtiger Faktor spielt dabei das Verhältnis der Silizium- und Aluminium-Atome. Welches Zeolith aus den Ausgangsstoffen konkret entsteht, hängt von einigen Parametern der hydrothermalen Syntheseprozedur und dem gewählten kationischen Template ab. Letzteres gleicht als Gegenion die negative Ladung der AlO_4^- , aus und ist normalerweise beweglich in den Hohlräumen gelagert. Ein ausführlicher Übersichtsartikel zur Entwicklung der Zeolith-Synthese seit den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts und zum Verständnis der mikroskopischen Mechanismen der Strukturbildung findet sich in Referenz [Cun03].

Die Beweglichkeit der Kationen ermöglicht eine der klassischen Anwendungen von Zeolithen: den Ionenaustausch mit der Umgebung, der unter anderem zur Wasserenthärtung eingesetzt wird. Generell können Zeolithe Moleküle, deren Querschnitt kleiner als die Porenöffnung ist, adsorbieren; auf Grund dieser Selektivität auf molekularer Ebene werden sie häufig als molekulare Siebe zur Trennung oder Reinigung von gelösten Stoffen und Gasen eingesetzt. Mit ihrer großen inneren Oberfläche eignen sich Zeolithe als Katalysatoren, entweder direkt über die Säure-Eigenschaft der Wände oder über eingebrachte Verbindungen; sie werden dabei auch in großtechnischen Anlagen - vor allem der Petrochemie - zum Aufbrechen von Kohlenwasserstoffen verwendet. In jüngerer Zeit wird die Fähigkeit von trockenem Zeolith, Verbindungen wie Wasser exotherm aufzunehmen und durch Wärmezufuhr ohne Beeinträchtigung der Kristallstruktur wieder abzugeben, zur effizienten und hoch flexiblen Kälte- und Wärmeerzeugung benutzt. So hat die Zeolith/Wasser Adsorptionstechnologie unter anderem zur öffentlichkeitswirksamen Entwicklung des selbstkühlenden Bierfasses geführt (siehe www.zeo-tech.de).

In den Fokus der Photochemie und -physik sind die Zeolithe in den letzten Jahren gerückt, da durch den Einbau von organischen Molekülen in ihre Hohlräume deren molekulare und optische Eigenschaften im Grund- wie angeregten Zustand auf vielfältige Weise beeinflusst und funktionelle Materialien mit Nanometer-Struktur verwirklicht werden

können [Coz98, Gen99, Has03, Liu95, Nei00, Sca99, Schu02, Tur00]. So können für Anwendungen der Photochemie die Lebensdauern von Intermediaten und die Produktausbeuten der Reaktionen eingelagerter Reaktanten gesteuert werden. Allgemeiner lassen sich Eigenschaften photosensitiver Moleküle nicht nur kontrollieren, sondern in den Hohlräumen der Zeolithe auch supramolekulare Systeme realisieren: über sterische, elektrostatische oder Orbitalwechselwirkung werden das eingeschlossene Molekül und die Wirtstruktur zu einer Einheit mit neuen Eigenschaften. Zeolithe sind dabei besonders interessant, da sie – anders als zum Beispiel Polymere – typische Eigenschaften eines Lösungsmittels besitzen und gleichzeitig über ihre Wände eine wohldefinierte räumliche Begrenzung darstellen. Sie erlauben dem Gastmolekül also eine gewisse Beweglichkeit bei hoher lokaler Definition.

Die Wirt-Gast Systeme werden unter anderem in Richtung künstlicher photosynthetischer und optoelektronischer Einheiten oder Anwendungen der nicht-linearen Optik sowie zum Studium grundlegender Fragen der Chemie entwickelt. Das Design solcher Systeme erfordert die Beobachtung der photochemischen und –physikalischen Prozesse in Echtzeit wie auch an den Beispielen der letzten Kapitel ersichtlich wurde. Die für den weiteren Reaktionsverlauf oft entscheidende Initialdynamik muss unter dem Einfluss einer möglichen Gast-Wirt-Wechselwirkung direkt untersucht werden, so dass transiente Messungen an der Zeolith-Probe mit einer Zeitauflösung auf der fs-Skala notwendig sind. Trotz der zahlreichen und vielfältigen Untersuchungen der Photoreaktivität in Zeolithen wurde die ps-Skala in verhältnismäßig wenigen Studien direkt adressiert [Bon95, Bon96, Bon97, Bon97b, Bon98, Nog05, Ond03, Rur02]. Neben der IR-Transmission ist meist die diffuse Reflexion im UV-Vis der pulverförmigen Proben die experimentelle Beobachtungsgröße. Diese Technik ist auf Grund der Inhomogenität der Probe hinsichtlich Partikelgröße und Anordnung, wellenlängenabhängigen wie räumlichen Laufzeitunterschieden des Abfragelichts in ihrer Zeitauflösung auf zumindest einige 100 fs beschränkt³⁷. So führen einigen Arbeiten „*fs-diffuse reflectance*“ in ihrem Titel ohne jedoch Messungen auf dieser Zeitskala zu präsentieren und die Zeitauflösung konkret zu diskutieren [Fla99, Fla04, Fla03, Kim01]. Um quantitativ aussagekräftige spektrale wie zeitliche Ergebnisse zu erhalten, erfordert diese Technik eine besonders sorgfältige Datenaufnahme und –nachbehandlung (siehe Kapitel 7.2).

Der Einbau organischer Moleküle in die bestehende Festkörperstruktur über Diffusion und Adsorption ist auf Molekülquerschnitte kleiner als die Porenöffnungen der Zeolithe beschränkt und mehr oder weniger reversibel [Schu02]. Alternativ wird mit der sogenann-

³⁷ Die tatsächliche Zeitauflösung zu bestimmen ist keine triviale Aufgabe, da sie von der spezifischen Probenbeschaffenheit am Ort der Abfrage bestimmt wird.

ten *ship in a bottle* Synthese das organische Gastmolekül aus Fragmenten, die adsorbiert werden können, im Inneren des Zeoliths zusammengebaut [Alv02, Cas00b, Ued95]. Die beiden Methoden beschränken die Zahl der organischen Moleküle, die in Zeolith-Systeme eingebaut werden können, deutlich.

In Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von Prof. Thomas Bein und PD. Svetlana Mintova am Department für organische Chemie wurde eine neue Methode entwickelt, die es erlaubt, organische Moleküle mittlerer Größe in Zeolith-Strukturen dauerhaft und unter begrenztem Aufwand einzugliedern und mit herkömmlichen Absorptionstechniken zu charakterisieren: das Gast-Molekül wird bereits in die Ausgangslösung der Zeolith-Synthese zugegeben, so dass sich während des hydrothermalen Verfahrens die Wirtsstruktur um das Gastmolekül herum entwickelt. Diese Vorgehensweise hat unter anderem den Vorteil, dass das Wachstum der Kristallstruktur mit den eingelagerten Gastmolekülen auf dem Niveau kolloidaler Suspensionen, also im Nanometer-Bereich, gestoppt werden kann. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, sind kolloidale Suspensionen ausreichend transparent und flüssig um an ihnen transiente Spektroskopie in Absorption bei unverminderter hoher Zeitauflösung durchzuführen.

Mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) als Gast in verschiedenen Zeolithstrukturen wurden erstmals Wirt-Gast-Systeme als kolloidale Suspension realisiert und charakterisiert, insbesondere auch mit transientser Absorptionsspektroskopie auf der Femtosekunden-Skala (Anhang 9,10 und 11):

In situ incorporation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU colloidal crystals

S. Mintova, V. De Waele, U. Schmidhammer, E. Riedle, T. Bein
Angewandte Chemie 115, 1649 (2003)

Photochemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole encapsulated in nanosized zeolites

S. Mintova, V. De Waele, M. Hölzl, U. Schmidhammer, B. Mihailova, E. Riedle, T. Bein
J. Phys. Chem. A 108, 10640 - 10648 (2004)

Femtochemistry of guest molecules hosted in colloidal zeolites

U. Schmidhammer, V. De Waele, S. Mintova, E. Riedle, T. Bein
Adv. Funct. Mater. 15, 1973 – 1978 (2005)

Bei der Charakterisierung der Systeme und der Wirt-Gast-Wechselwirkung konnte die Tautomerisierung von HBT in neutraler und basischer Umgebung aufgeklärt und ein bisher unbekannter Photozyklus nachgewiesen werden (Kapitel 7.1). Diese Photokonversion des trans-keto-Tautomers wurde in FAU-Zeolith sowie in freier basischer Lösung aufgelöst. Dabei konnte mit HBT als Gast generell das Messverfahren transientser elektronischer Absorptionsspektroskopie in kolloidalen Suspensionen charakterisiert werden (Kapitel 7.2).

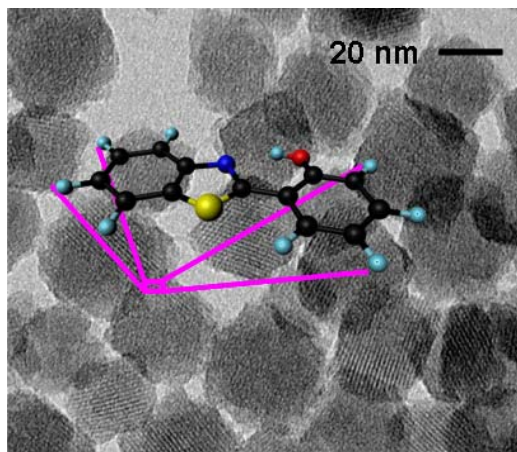


Abb. 7.1: Schema zum Wirt-Gast-System in Form kolloidaler Partikel auf der Nanometerskala. In diesem Aggregatzustand können die Systeme bei unverminderter Zeitauflösung auf der Femtosekunden Skala mit Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie in Transmission untersucht werden. Dies wird hier erstmals am Beispiel HBT demonstriert, das während der Synthese der Zeolith-Struktur FAU in dessen Hohlräume inkorporiert wurde. Das Bild der kolloidalen, mit HBT beladenen FAU-Suspension wurde mit einem Transmissions-Elektronen Mikroskop aufgenommen.

7.1 Tautomerismus von 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT)

Die photophysikalischen und –chemischen Eigenschaften von HBT wurden intensiv untersucht, insbesondere die Photoreaktivität der enol-Form (siehe Abbildung 7.2) in unpolaren Lösungsmitteln [Els86, Lae88, Loc03, Loc04, Viv03, Rin02, Sun07]. In dieser Umgebung bildet das Wasserstoffatom der für die enol-Form bezeichnenden Hydroxylgruppe eine intramolekulare Brückenbindung zum Stickstoffatom aus. Diese Konstellation führt nach Photoanregung zu einem ultraschnellen intramolekularen Protontransfer (*excited state intramolecular proton transfer*, ESIPT) vom Sauerstoff zum Stickstoff begleitet von einer Umlagerung des π -Elektronensystems und Verschiebung von Ladungsdichte. Die entstehende tautomere Form mit einer Doppelbindung zum Sauerstoff wird allgemein als keto bezeichnet.

HBT und verwandte heterozyklische Protontransfersysteme gelten generell als Studienobjekt dieses fundamentalen Prozesses sowie der Natur von Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind hoch empfindlich auf die Eigenschaften der Umgebung: in protischen und stark polaren Lösungsmitteln wird die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung durch eine intermolekulare zu einem benachbarten Lösungsmittelmolekül ersetzt (siehe Abb. 7.2). In den UV-Spektren gibt es in einigen polaren Lösungsmitteln Anzeichen einer weiteren Spezies mit einer um 4000 cm^{-1} rot verschobener Absorption, von der auch bei geringer Verunreinigung einer unpolaren Umgebung berichtet wurde [Els87]. Für diese Form werden in der Literatur verschiedene theoretisch mögliche Erscheinungsformen von HBT, seinen Tautomeren, Konformationsisomeren und ionischen Varianten verantwortlich gemacht.

HBT kann also auf äußere Einflüsse elektrostatischer wie auch sterischer Natur in signifikanter Weise reagieren, wie bereits in [Bec87] gezeigt wurde. Es ist daher geeignet, die Verhältnisse während der Synthese des Wirt-Gast-Systems und im finalen Zustand innerhalb der Hohlräume zu sondieren. Seine Ausmaße sind typisch für eine Vielzahl bekannter organischer Verbindungen mit Potential als molekulare funktionelle Einheit wie insbesondere den DHA- und Fulgidderivaten. Aus diesen Gründen und Dank seiner Verfügbarkeit im Gramm-Bereich sollte mit HBT die neuartige *in-situ* Inkorporation in Zeolithstrukturen entwickelt und die Analysetechnik der fs-Absorptionsspektroskopie an kolloidalen Suspensionen etabliert werden. Darüber hinaus ist HBT selbst mit seinen bereits bekannten Eigenschaften vielversprechend hinsichtlich potentieller Anwendungen als UV-Filter, organische LED, Sensor oder Schalter [Cat95, Cho94, Fer01, Kec96, Ma02, Syt94] und daher besonders interessant für den Einbau in eine wohl angeordnete Struktur.

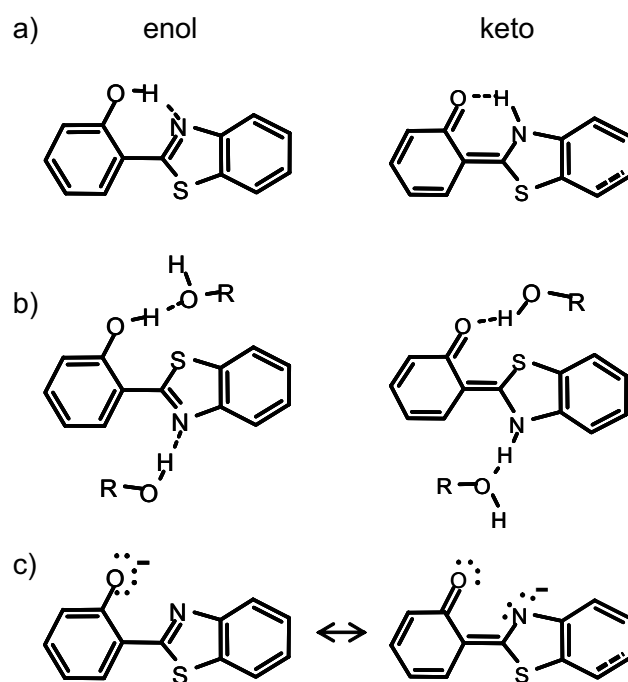


Abb. 7.2: Einige der möglichen Erscheinungsformen von HBT: a) enol und das Tautomer keto mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung. b) In protischer Umgebung wird die intra- durch eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ersetzt und die entsprechenden Formen als solvatisiert bezeichnet. In dieser Konformation ist die Rotationsfreiheit der Phenylgruppe um die Molekülachse erhöht und das Auftreten der trans-Rotamere möglich. c) die anionische Form BT⁻ in ihren mesomeren Grenzstrukturen; mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel sind hier nicht berücksichtigt.

In Ethanol gelöstes HBT wurde mit Silikatsole gemischt und zu einer wässrigen Lösung von Aluminium Isopropoxid gegeben, in der bereits das strukturformende Template Tetramethylammonium Hydroxid (TMAOH) eingebracht ist. Aus dieser so genannten Vorläufer-Lösung (*precursor solution*) entwickelt sich während der hydrothermalen Behandlung die Zeolith-Struktur des Typs „*Faujasite*“, allgemein als FAU bezeichnet, mit HBT in seinen Hohlräumen. Die Struktur von FAU basiert auf Käfigen mit Innendurchmesser von 6.6 Angstrom, den sogenannten „*sodalite cages*“, deren Anordnung größere Hohlräume mit Durchmesser 13 Angstrom bildet, in der Literatur als „*supercages*“ bezeichnet. Weitere Informationen zu Zusammensetzung und Struktur finden sich unter anderem in der bereits angeführten Datenbank der Zeolith-Strukturen (www.iza-structure.org/databases/).

Die UV-Vis Charakteristik des ausgebildeten Wirt-Gast-Systems HBT-FAU in der Form der kolloidalen Suspension weist anstatt der bekannten enol-Absorption mit Maxi-

um bei 335 nm eine voll ausgebildete Bande um 380 nm auf (siehe Abbildung 7.3a). Diese Signatur zeichnet sich auch in den Wirt-Gast-Systemen mit HBT in der Zeolith-Struktur MFI ab, die unter Anwesenheit des Templates Tetrapropylammonium Hydroxid (TPAOH) hergestellt wurden (HBT-TPA-MFI). Bei Synthese von HBT-MFI mit Zeolith-Keimzellen an stelle des formgebenden Templates überlagert hingegen die bekannte Absorption der enol-Form die strukturlose, zum UV hin ansteigende Rayleigh-Streuung, die durch die kolloidalen Nanopartikel verursacht wird. Offensichtlich ist nicht direkt die Wechselwirkung mit den Zeolith-Wänden und deren Potential als Lewis- und Bronsted-Säure für die Existenz einer neuen Spezies verantwortlich, sondern das Template. Dieses hat neben der Ladungskompensierenden Wirkung durch das TMA^+ beziehungsweise TPA^+ auch basische Wirkung über das Hydroxidion OH^- .

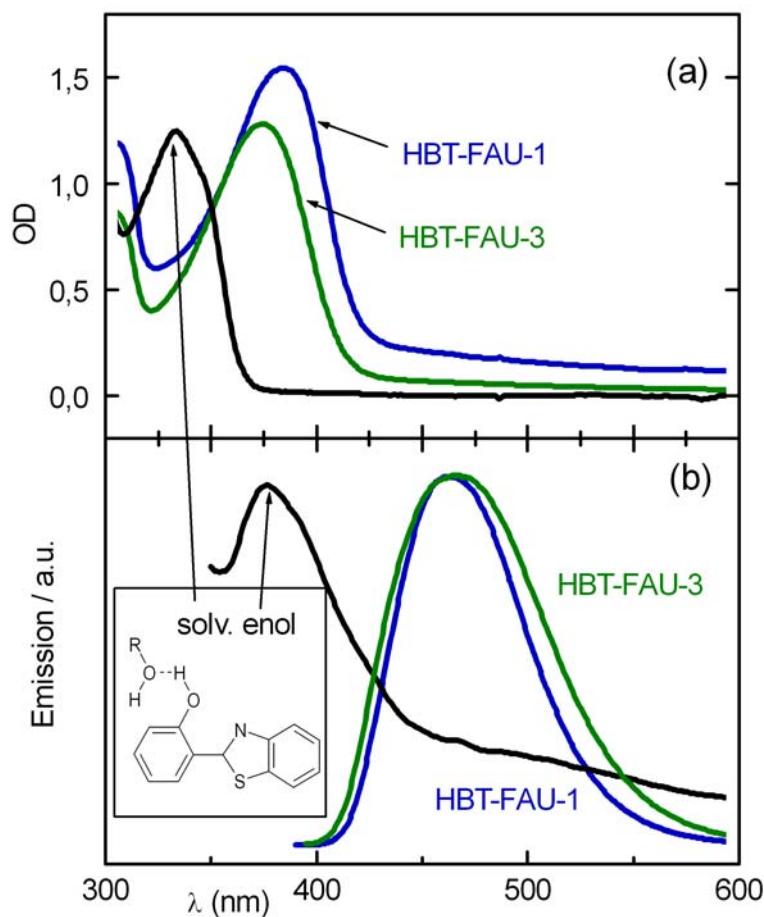


Abb. 7.3: a) Dauerstrich-Absorption von HBT in Ethanol und von kolloidalen HBT-FAU Suspensionen in Ethanol. HBT-FAU-3 (in 1 mm Küvette) wurde im Vergleich zu HBT-FAU-1 (in 1 cm Küvette) mit doppelter HBT-Konzentration in der Ausgangslösung synthetisiert. b) Normalisierte Emissionsspektren von HBT in Ethanol, HBT-FAU-1 und HBT-FAU-3 angeregt bei 380 nm.

Tatsächlich konnte durch Zugabe einer Base in eine Lösung von HBT in Ethanol die Absorptionssignatur von HBT-FAU und HBT-TPA-MFI reproduziert werden (siehe Anhang E1): Mit zunehmend basischer Umgebung bildet sich die neue Absorptionsbande bei gleichzeitiger Abnahme der enol-Absorption über einen isobestischen Punkt aus, wobei das 50:50 Gleichgewicht zwischen den beiden Spezies bei einem pH-Wert von etwa 11 erreicht wird³⁸. Auf Grund dieses für ein Säure-Base Gleichgewicht typischen Verhaltens ist es naheliegend, die für die Absorption um 380 nm verantwortliche Spezies dem HBT-Anion (BT^-) zuzuschreiben, das durch Transfer des Protons der Hydroxylgruppe zum basischen Lösungsmittel entsteht. Dieser Argumentation folgen einige Publikationen zu HBT oder den verwandten Systemen *2-(2'-Hydroxyphenyl)benzooxazole (HBO)* und – *benzimidazole (HBI)* [Els87, Kri86, Mos96, Pot88]. Hingegen machen Woolfe *et al.* im Fall von HBO [Woo83] und eine neuere theoretische Studie allgemein für HB-Derivate [Pur00] das keto-Tautomer für die Absorptionscharakteristik verantwortlich, ohne auf das Phänomen des Säure-Base Gleichgewichts einzugehen. Die im entsprechenden Spektralbereich angeregte Fluoreszenz wird übereinstimmend als von der Anionform BT^- stammend identifiziert.

Ist die identische Kernkonfiguration des ersten elektronisch angeregten Zustandes sowohl für Absorptions- als auch Emissionsübergang verantwortlich, so wird allgemein ein zum Absorptionsspektrum spiegelsymmetrisches Emissionsspektrum erwartet (siehe beispielsweise [Wöh98]). Das Emissionsspektrum des BT^- Anions weist diese Spiegelsymmetrie zum Absorptionsspektrum nicht auf, was einen reaktiven Prozess im angeregten Zustand impliziert. Die fehlende Spiegelsymmetrie wird besonders deutlich über den Vergleich von HBT-FAU Systemen mit verschiedenen hoher HBT-Beladung (siehe Abbildung 7.3 mit $3,8 \cdot 10^{-3}$ und $7,4 \cdot 10^{-3}$ mol in der Ausgangslösung von HBT-FAU-1 und HBT-FAU-3): Während die Absorptionsbande der Wirt-Gast-Systeme mit Erhöhung der HBT-Konzentration in den Hohlräumen zu kürzeren Wellenlängen schiebt, bleibt das Emissionsmaximum unverändert bei 470 nm. Darüber hinaus zeigte sich während der zeitaufgelösten Experimente, dass das Belichten von HBT in basischer Umgebung zu einem Produkt führt. In einem Dauerstichexperiment konnte gezeigt werden, dass Bestrahlen der um 385 nm absorbierenden Spezies das System in das enol-Tautomer mit dessen gewohnten Absorptions- und Emissionsverhalten transformiert. Wie Abbildung 7.4 zeigt, erfolgt diese Konversion über einen klar ausgeprägten isobestischen Punkt und somit ohne signifikante Beiträge anderer Produkte. Dieses Verhalten kann zumindest nicht mit einem einfachen Modell basierend auf der Anregung des Anion-Grundzustandes erklärt werden.

³⁸ Diese Gleichgewichtssituation entspricht in Ethanol einem Überschuss der Base gegenüber der HBT-Konzentration von 2,9.

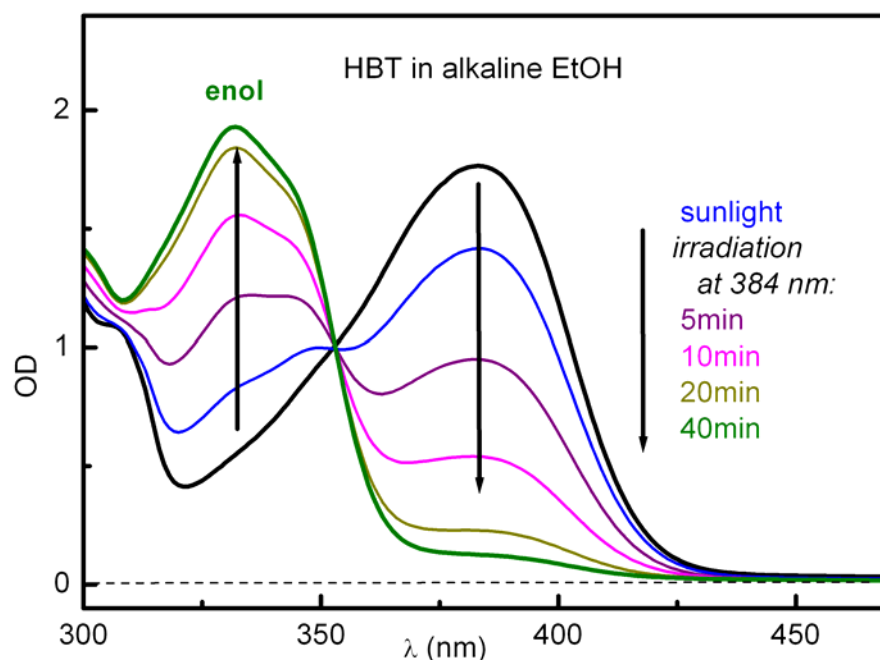
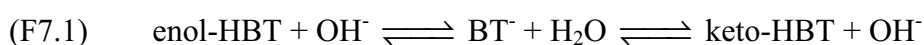


Abb. 7.4: Absorption von HBT in alkalischem Ethanol nach verschiedenen Belichtungszeiten. Durch Bestrahlung im Maximum der Absorptionsbande bei 384 nm nimmt diese ab, während gleichzeitig die enol-Absorption um 335 nm entsteht.

Die Abhängigkeit der Entstehung der Grundzustandsabsorption um 385 nm von basischer Umgebung, die häufig als Argument für die Identifizierung der Spezies mit dem Anion BT^- angeführt wird, kann in erweiterter Form auch die Konversion von enol zu keto erklären: Es liegt tatsächlich ein Säure-Base Gleichgewicht zwischen der enol-Form und dem Anion vor, allerdings ist letzteres nicht stabil, sondern das Intermediat zur keto-Form. Das Anion ist das Verbindungsglied zweier Säure-Base Gleichgewichte:



In der Carbonylchemie wird eine solche Reaktivität als basisch katalysierte keto-enol-Tautomerie bezeichnet [Clay00]. Meist ist die keto-Form die stabilere, es wird aber auch von einigen Systemen berichtet, in denen die enol-Form kinetisch oder thermodynamisch bevorzugt wird. HBT stellt vor diesem Hintergrund in verschiedener Hinsicht ein außergewöhnliches System dar: Das Proton wird nicht wie gewöhnlich zwischen einem O- und einem C-Atom, sondern einem O- und einem N-Atom bewegt. Letzteres ist im Vergleich zum C deutlich elektronegativer. Auf Grund der geometrischen Anordnung mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke können in HBT beide Zentren gleichzeitig am H teilhaben. Desweiteren kann die Mesomerie des Phenylrings der enol-Form zur Stabilisierung der-

selbigen beitragen.

Um abschließende Klarheit über die Identität der Grundzustandsform um 385 nm zu gewinnen und die Anion-Form auszuschließen, wurde letztere erstmalig chemisch stabilisiert. Zur Deprotonierung von HBT ist eine extrem starke Base notwendig, da die Säurekonstante K_S der keto-Form in Analogie zu bekannten Werten vergleichbarer Verbindungen zumindest in der Größenordnung von $pK_S = 20$ liegen dürfte. So hat das N-H Proton des aromatischen Indols ein $pK_S = 21$.³⁹ Außerdem muss diese Base das eingefangene Proton räumlich abschirmen, da ansonsten das Anion eine starke H-Brücke ausbilden könnte und dabei seine Anion-Eigenschaften mehr oder weniger verlieren würde. Aus demselben Grund muss in aprotischer Umgebung gearbeitet werden.

Die sterisch gehinderte Phosphazen-Base „P4-t-Oct“ (CAS Nummer 153136-05-1) mit einem $pK_S > 30$ wurde in 10-fachen Überschuss zur HBT-Konzentration ($n_{\text{HBT}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) unter Stickstoff in eine Lösung von HBT in n-Hexan zugegeben. Dadurch bildet sich die enol-Bande ganz zurück und es entsteht die Anion-Bande um 425 nm (siehe Abbildung 7.5), also deutlich rotverschoben zur in basischer, protischer Umgebung bekannten Absorption um 385 nm. Der Offset der Absorption kann auf Streuung an der Phosphazen-Base und einer Absorptionsbande unter 300 nm zurückgeführt werden. Gibt man Wasser in die basische Lösung (im 10-fachen Überschuss zur Phosphazenbase)⁴⁰, so bildet sich die Anionpopulation zurück: Die BT^- Anionen und die noch vorhandenen freien Phosphazenenbasen deprotonieren Wassermoleküle und Oxoniumionen H_3O^+ , so dass sich gemäß der entstehenden Konzentration von OH^- ein Gleichgewicht zwischen enol und keto einstellt wie es typisch ist für HBT in basischer, protischer Umgebung (vergleiche mit Abb. 7.4 oder Anhang E1).⁴¹

Die energetischen Verhältnisse der drei in die Tautomerie involvierten Spezies stehen im Einklang mit der empirischen Erkenntnis, dass die enol und keto Form bei Raumtemperatur in freier Lösung wie in Zeolith jeweils auch über Wochen stabil sind und nur durch die basische Katalyse oder Photoanregung ineinander überführt werden können. Die beiden Tautomere werden im Grundzustand über die anionische HBT-Form getrennt, deren Absorptionsmaximum gegenüber dem enol-Tautomer um 6300 cm^{-1} und gegenüber dem keto-Tautomer um 2800 cm^{-1} rot verschoben ist. Unter der Annahme, dass sich diese Energiedifferenzen je zur Hälfte auf Grund- und angeregten Zustand verteilt, liegt der Anion-Grundzustand 3150 beziehungsweise 1400 cm^{-1} über dem Grundzustand der enol-

³⁹ $pK_S = -\log \{ ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Indol-Anion}]) / ([\text{H}_2\text{O}] + [\text{Indol}]) \}$

⁴⁰ Allerdings löst sich nur ein Bruchteil der H_2O -Moleküle im hydrophoben n-Hexan auf.

⁴¹ Mit Dank für die Diskussionen zu Stabilisierung des BT^- an Prof. Limbach (Freie Universität Berlin).

beziehungsweise keto-Form. Bei Raumtemperatur (200 cm^{-1}) kann die Energiebarriere zwischen den Tautomeren also praktisch nicht ohne den katalytischen Schritt oder Lichtanregung überquert werden.

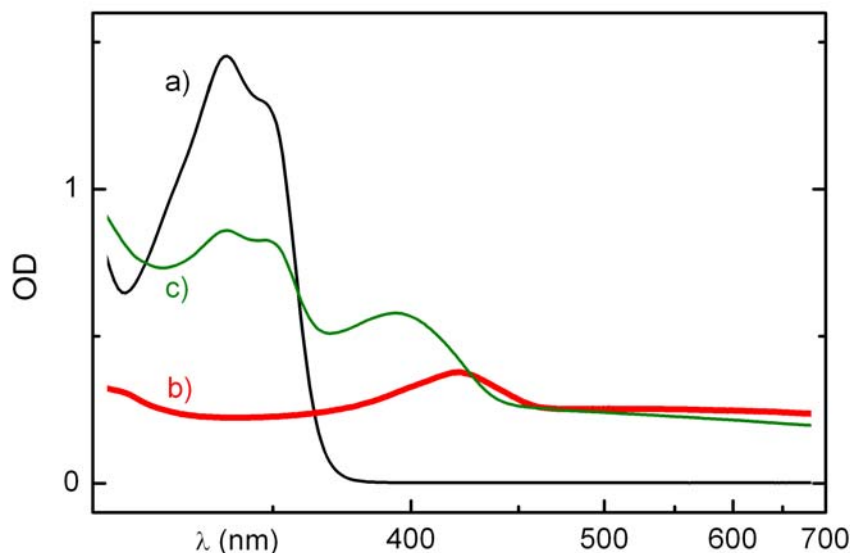


Abb. 7.5: Absorptionsspektren von HBT in verschiedenen Milieus: a) enol-HBT in n-Hexan (aprotisch, neutral), b) Anion BT^- nach Zugabe der gehinderten Phosphazenen-Base „P4-t-Oct“ (aprotisch, stark basisch) und c) Mischung solvatisiertes enol- und keto-HBT nach Zugabe von Wasser (protisch, basisch).

Wie das Emissionsspektrums des mit der gehinderten Base stabilisierten Anions zeigt, ist diese tatsächlich für die in der keto-Absorption angeregten Fluoreszenz verantwortlich (siehe Anhang E2). HBT ist in alkalischer Umgebung bei einem pH über 11 also ein Photoacid: das solvatisierte keto-Tautomer wird nach Photoanregung deprotoniert, sein am Stickstoff gebundenes Proton wird an das Lösungsmittel abgegeben, die Fluoreszenz erfolgt vom so entstandenen Anion aus. In Kapitel 7.2 werden diese Prozesse in freier Lösung und in kolloidaler Zeolith-Struktur in Echtzeit untersucht.

Ein Großteil der Dauerstrich-Charakterisierung von HBT bei Variation der Umgebungseigenschaften wurden während eines Aufenthalts am Laboratoire de Chimie-Physique, Université Paris-sud 11, Orsay, im Rahmen eines Marie-Curie-Stipendiums der Europäischen Gemeinschaft (HPMFCT-2000-00684) durchgeführt. Mit zeitaufgelösten Radiolyse Messungen konnte in Übereinstimmung mit den hier präsentierten Daten das Anion als die bei 380 nm absorbierende Spezies ausgeschlossen werden.

7.2 HBT als Photoacid in Zeolith-Suspension

In Zeolithen als Wirtsstruktur sind eine Reihe von dynamischen Prozessen möglich, die auch in Abhängigkeit der Eigenschaften des Gastes auf stark unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen können. Die chemische Reaktivität in den Hohlraumssystemen kann entscheidend durch Adsorption und Transport der Reaktanten und dem makroskopischen Charakter dieser Prozesse bestimmt werden. Andererseits kann die Umgebung innerhalb eines Käfigs gezielt benutzt werden um die Reaktivität auf mikroskopischem Niveau zu beeinflussen (siehe auch Kapitel 8.2). Von besonderem Interesse für potentielle Anwendungen wie für chemische Grundlagenforschung sind dabei photoinitierte Prozesse, die auf Grund ihrer ultraschnellen Primärdynamik eine Zeitauflösung im fs-Bereich erfordern.

Bisher wurden Wirt-Gast-Systeme auf Zeolith-Basis in Pulverform untersucht. Die spektroskopischen Methoden auf der sub-ns-Skala waren daher beschränkt auf diffuse Reflexionsmessungen im optischen und angrenzenden UV-Spektralbereich [Asa98, Fla99, Fla03, Fla04, Fur99, Kim01] und IR-Transmissionsmessungen in Bereichen ausreichender Transparenz der Zeolithstruktur [Bon95, Bon96, Bon97, Bon97b, Bon98, Nog05, Ond03]. Pulverförmige Proben bringen allgemein Probleme mit sich, die im UV-Vis die Zeitauflösung signifikant einschränken und eine besonders sorgfältige Vorgehensweise bei Aufnahme und Analyse der Daten erfordern [Asa98, Has03]. So sollte zumindest bei photoreaktiven Systemen die bestrahlte Probenfläche zwischen zwei Anregungspulsen ausgetauscht werden. Auch bei hoher Präzision der geometrischen Anordnung zum motorisierten Austausch kann auf Grund der inhomogenen Beschaffenheit der Probenoberfläche die effektive Zeitauflösung durch Laufzeitunterschiede zwischen den Einzelmessungen verschlechtert werden. In den wenigen zeitaufgelösten Studien zur elektronischen Absorption auf der ps Skala wurde soweit ersichtlich ohne Austausch der Probenfläche gearbeitet, so dass der limitierende Faktor die Verbreiterung von Anregungs- und Abfragepuls durch mehrfache Brechung, Beugung und Reflektion im streuenden Material ist. Explizite Werte zur experimentellen Zeitauflösung werden häufig nicht oder nur vage ohne Referenzmessung angegeben. Numerische Simulationen zeigen, dass „die Zeitauflösung transientser Absorptionsmessungen unter bestimmten Messbedingungen geringer als einige ps ist, stark abhängig von den optischen Eigenschaften der Probe, ihren Absorptions- und Streukoeffizienten“ [Asa98]. In den Referenzen [Kim01] und [Fur99] werden die bisher einzigen transienten Spektren im Sichtbaren gezeigt, die an Lichtstreuenden Proben mit ps-Auflösung gemessen wurden. Die Spektren wurden nicht um die wellenlängenabhängigen Parameter Eindringtiefe und Streuquerschnitt korrigiert – Parameter, die als komplexe Materialeigenschaften vor allem in Zusammenhang mit biologischen Proben Gegenstand

der Forschung sind. Darüber hinaus ist die aus der diffusiven Reflexion abzuleitende Absorptionsänderung nur für Absorptionswerte im Prozentbereich eine lineare Funktion der Konzentration der transienten Spezies. Der Sättigungsbereich wird dabei mit abnehmendem Verhältnis Absorptionskoeffizient zu Streuquerschnitt früher erreicht und ist somit ebenfalls stark von der Probe abhängig.

Mit den kolloidalen Suspensionen von HBT-FAU konnte erstmals ein Zeolith-Gast-System mittels elektronischer Absorptionsspektroskopie in Transmission untersucht werden. Für die zeitaufgelösten Messungen auf der Femto- bis Nanosekunden-Skala wurde mit einer Durchflussküvette der Bauart gearbeitet, die auch bei den herkömmlichen Probenlösungen den Austausch des bestrahlten Volumens zwischen zwei Anregungspulsen gewährleistet. Die nano-kristallinen Suspensionen wurden bei 386 nm mit frequenzverdoppelten Pulsen des verstärkten Ti:Sa Lasersystems mit maximaler Energie von 250 nJ angeregt. Die zeitliche Dynamik und die spektralen Signaturen wurden im sichtbaren Bereich von 430 – 750 nm bis zu einer Verzögerungszeit von 120 ps aufgenommen. Bei Anregung einer FAU-Suspension ohne inkorporierten Gast wird keinerlei Absorptionsänderung ausgelöst. Abbildung 7.6 zeigt die transiente Spektren von HBT-FAU-3 auf der ps-Skala mit einer deutlich ausgeprägten Bande stimulierter Emission um 480 nm und einer breiten transienten Absorption um 710 nm. Im violetten Spektralbereich grenzt an die stimulierte Emission eine weitere Absorptionsbande und überlagert diese. Dies führt zur Rot-Verschiebung des Emissionsmaximums um ~10 nm gegenüber den Dauerstrichmessungen der HBT-FAU Lumineszenz. Emission wie Absorption erreichen innerhalb von 5 ps ihr Maximum und ihre finale Form bevor sie gemeinsam auf der Skala von mehreren hundert ps in ihrer Intensität abnehmen.

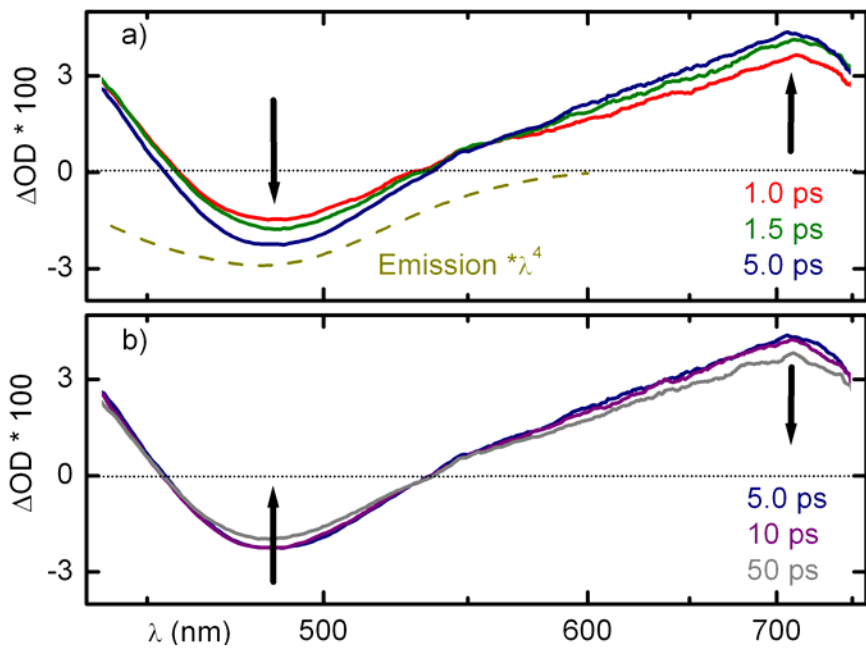


Abb. 7.6: Transiente Spektren von HBT-FAU-3: a) 1 - 5 ps und b) 5 – 50 ps nach Anregung bei 386 nm. Das Fluoreszenzspektrum angeregt bei 380 nm wurde mit λ^4 multipliziert, um das mit der Absorption vergleichbare Spektrum der stimulierten Emission (gestrichelt) zu erhalten [Bir70].

Das Verhalten der zeitlichen Kurven in den drei spektralen Bereichen bestätigt den zeitgleichen Zerfall von Emission und Absorption, so dass diese Übergänge von ein und derselben angeregten Spezies aus erfolgen sollten. Um deren Charakter näher zu spezifizieren, wurde die primäre Dynamik aufgelöst. In Abbildung 7.7 ist die transiente Absorption für eine Abfragewellenlänge von 480 nm, also im Bereich der Emissionsbande, dargestellt. Messungen wurden im reinen Lösungsmittel und in freier HBT-Lösung durchgeführt, um den Einfluss der Zeolith-Suspension auf die Zeitauflösung beziehungsweise den Einfluss der Zeolith-Hohlräume auf die Reaktivität zu bestimmen. Der Vergleich des in Wasser aufgenommenen kohärenten Artefakts mit dem in HBT-FAU zeigt, dass dieses in Lösung wie kolloidaler Zeolith-Suspension identische Breite hat. Gleiches gilt auch für die bei anderen Abfragewellenlängen aufgenommenen Zeitkurven. Da das kohärente Artefakt auf nicht-linearen Wechselwirkungen zwischen Anregungs- und Abfragepuls beruht, die zeitlichen Überlapp zwischen den beiden Pulsen im Medium voraussetzen, gibt es die effektive Zeitauflösung der Messanordnung wieder [Kov99, Lor02]. Diese konnte über eine Fitroutine übereinstimmend für die verschiedenen Probenformen bestimmt werden und beträgt bei 480 nm 190 fs.

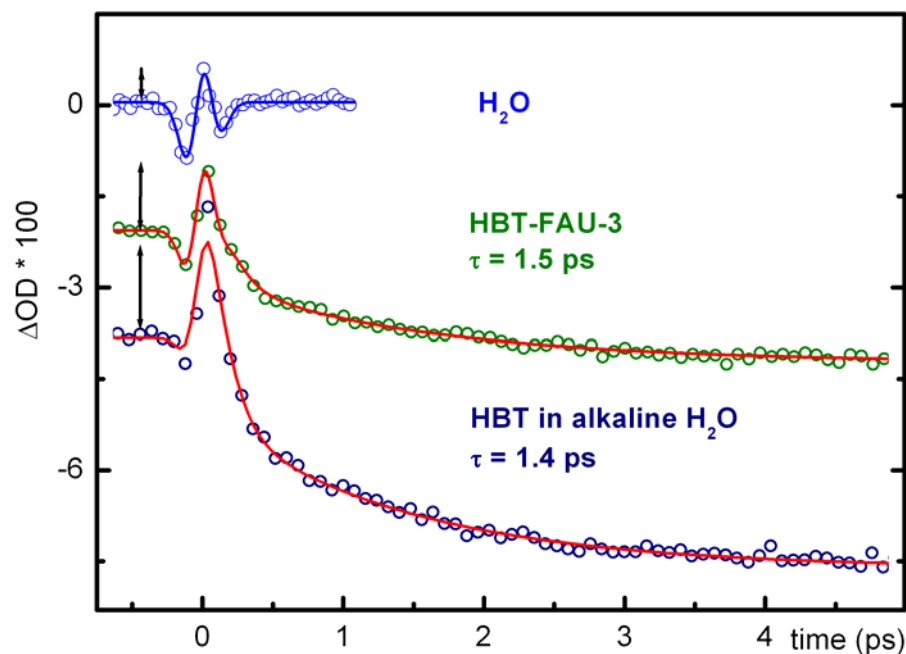


Abb. 7.7: Photoinduzierte Absorptionsänderung von Wasser, der HBT-FAU-3 Suspension und einer alkalischen Lösung von HBT in Wasser abgefragt bei 480 nm nach Anregung bei 386 nm. Die Dauer des kohärenten Artefakts entspricht der Zeitauflösung; sie beträgt in Lösung sowie Zeolith-Suspension 190 fs. Dem Artefakt ist in HBT-FAU-3 und HBT-Lösung eine transiente Absorption überlagert (vergleiche Länge der Pfeile), aus der sich mit den angegebenen Zeitkonstanten die Emissionsbande vollständig entwickelt.

Der Vergleich der Zeitkurven in Wasser und der HBT-FAU-Suspension kurz nach dem Zeitnullpunkt zeigt auch, dass die Anregung des inkorporierten HBT eine Absorption initiiert, die das kohärente Artefakt überlagert: Der Peak in Richtung Absorptionzunahme – gekennzeichnet jeweils durch einen Pfeil – ist in HBT-FAU stärker als in Wasser, obwohl der Anteil des kohärenten Artefakts auf Grund der Absorption eines Großteils der Anregungsenergie durch HBT geringer ist. Dieses Verhalten geben auch die Messungen von HBT in alkalischer Lösung wieder. Im weiteren Verlauf bildet sich jeweils die Emissionsbande innerhalb weniger Pikosekunden vollständig heraus. Der für die stimulierte Emission verantwortliche Zustand wird also nicht direkt über die optische Anregung bevölkert, sondern ist Produkt eines reaktiven Prozesses im angeregten Zustand. Der Anstieg bei 480 nm in der Bande der stimulierten Emission von HBT-FAU konnte mit einem exponentiellen Verhalten mit einer Zeitkonstante von 1,5 ps angepasst werden.

Dieses ultraschnelle Entstehen der Emission wird in Einklang mit den Ergebnissen in Kapitel 7.1 mit der Bildung des Anions BT^- und somit mit dem Protontransfer vom lokal angeregten HBT-keto Tautomer zum Lösungsmittel identifiziert. Dabei kann die Reorga-

nisation des Lösungsmittels zu einer dynamischen Kontrolle des PT führen. Durch den optischen Übergang vom Grundzustand der keto-Form mit einem Dipolmoment $\mu_g = 4,0$ Debye zum angeregten Zustand $\mu_e = 0,9$ Debye [Pur00] wird eine signifikante Änderung der Ladungsverteilung induziert. Im Folgenden wird der CT des Anion BT^- und des Protons entsprechend ihrer Punktladungen gegenüber der angeregten keto-Form stärker stabilisiert. Dadurch wird die freie Energie ΔG^0 der Reaktion erhöht und das dynamische Gleichgewicht in Richtung des CT verschoben. Eine mögliche Barriere wird so abgesenkt, was zu einer zeitabhängigen Rate des PT führt (siehe Kapitel 4.2 und 6.2). Wie die zeit aufgelösten Messungen zeigen, setzt die Emission des Anions dabei bereits während der inertialen Solvation und den ersten ultraschnellen Anteilen der diffusiven Solvation der stark polaren Umgebung effizient ein. Die Punktladungen können in einer ersten Phase als Kontakt Ionen Paar einen starken Dipol formen, bevor sie durch das Lösungsmittel getrennt und weiter stabilisiert werden. Entsprechende Reaktionsschemata mit reversiblen Einzelschritten werden analog zu Kapitel 5.2 auch für PT-Prozesse in Lösung diskutiert [Gep05, Lei05, Spr07].

Ein erster Hinweis auf beteiligte Solvationsprozesse ist in der Verbreiterung der Emissionsbande von 1950 cm^{-1} nach 1 ps auf 2130 cm^{-1} nach 5 ps (jeweils auf halber Höhe der Bande gemessen) zu sehen: Die Stabilisierung des S_1 des Anions relativ zu höher angeregten, weniger polaren Zuständen führt zu einer Blauverschiebung der transienten Absorption (siehe auch Abbildung 4.3). Die Emission hingegen erfährt die als dynamischer Stokes-Shift bekannte Rotverschiebung. Da der Spektralbereich der Emission im Fall des BT^- Anions vor allem zum Violetten hin von transients Absorption überdeckt wird, führt die Solvation nicht zu einem effektiven Verschieben der Emissionssignatur, sondern zu deren Verbreiterung.

Der Anstieg in der Emissionsbande ist zu einem gewissen Anteil auch auf Solvationsdynamik nach dem Einsetzen des PTs zurückzuführen, die zu einer weiteren Stabilisierung des Produktzustands führt. Wird von einem reversiblen Gleichgewicht zwischen dem Photoacid HBT-keto und seinen ionischen Fragmenten ausgegangen



so wird dieses weiter zu Gunsten der Ionen verschoben. Die Zeitkonstante von 1,4 ps der HBT-Lösung in alkalischem Wasser gibt in diesem Sinne nicht die Rate der Deprotonierung an, sondern ist ein Maß für die Zeit, in der sich das System im angeregten Zustand mit seiner Umgebung equilibriert und die finale Produktverteilung im angeregten Zustand einnimmt. Es gibt keine signifikanten Hinweise für eine nennenswerte keto*-Population in diesem Equilibrium.

Das zeitliche wie spektrale Verhalten der Primärdynamik von HBT-FAU-3 ist dem in freier alkalischer Lösung ähnlich (vergleiche auch transiente Spektren im Anhang Abbildung E3). Grundsätzlich ist die Dynamik der photoinduzierten PT-Reaktion und der damit eng verbundenen Solvationsprozesse lösungsmittelabhängig. Dies zeigen weitere zeit aufgelöste Messungen in den Lösungsmitteln Ethanol und Methanol jeweils unter ähnlichen alkalischen Bedingungen wie in Wasserlösung oder HBT-FAU (siehe Anhang Abbildung E4). Der Anstieg der stimulierten Emission erfolgt in zwei deutlich getrennten Schritten auf Zeitskalen typisch für Solvationsprozesse in diesen protischen Lösungsmitteln [Hor95, Per07]. Die lösungsmittelabhängige Variation des ersten ultraschnellen Anstiegs aus der transienten Absorption (0,4 ps in MeOH, 0,9 ps in EtOH) ist ein deutlicher Hinweis auf die Kontrolle des PT's durch die Solvation; zu den experimentell bestimmten Zeiten ist die Stabilisierung durch die Lösungsumgebung in MeOH zu über 40 %, in EtOH zu knapp 50 % abgeschlossen wie der Vergleich mit der Solvationsdynamik in den Referenzen [Hor95] und [Per07] zeigt. Die zweite, langsamere Dynamik (4,0 ps in MeOH und 10,6 in EtOH) gibt die weitere Stabilisierung von Anion und Proton wieder, während der sich die endgültige Produktverteilung einstellt. Die Zeitkonstanten sind entsprechend Solvationsdynamik und –vermögen in MeOH kleiner als in EtOH. In dieser Hinsicht lässt sich auch die Dynamik von HBT-keto in H₂O einordnen: In H₂O werden experimentellen Studien zu Folge innerhalb der ersten 100 fs über 50 % der Solvationsenergie frei [Jim94, Per07], die auf Grund der hohen dielektrischen Konstante $\epsilon = 80,1$ (gegenüber $\epsilon = 32,6$ in MeOH und $\epsilon = 25,3$ in EtOH) besonders groß ist. Ein signifikanter Anteil der PT-Reaktion in Wasser sollte also im Bereich der Zeitauflösung der Breitbandmessungen erfolgen. Tatsächlich steigt in Wasser die stimulierte Emission besonders steil aus der Absorption des angeregten Zustandes am Zeitnullpunkt (vergleiche Abbildung 7.7 mit 7.8). Dementsprechend kann die experimentelle Zeitkurve am besten mit einem bi-exponentiellen Anstieg angepasst werden, der neben der Komponente von 1,4 ps eine weitere mit 140 fs enthält.

Um möglichst alle Komponenten der Primärdynamik vollständig aufzulösen, wurde an HBT in alkalischer Ethanol-Lösung mit einer Schichtdicke von 120 μm in einem Zweifarben-Experiment der Anstieg der stimulierten Emission verfolgt. Zur Erzeugung der Anregungspulse wurden NOPA-Pulse bei 750 nm⁴² frequenzverdoppelt, die Kreuzkorrelation mit den NOPA-Abfragepulsen bei 485 nm betrug am Probenort 50 fs. Mit dieser Zeitauflösung ist eine kohärente Anregung und Abfrage von niederfrequenten Schwin-

⁴² Mit NOPA-Pulsen bei 1100 nm wurde ein Superkontinuum in Saphir erzeugt, das im gewünschten Arbeitsbereich um 750 nm eine flache Intensitätsverteilung aufweist und als Saat für den parametrischen Verstärkungsprozess verwendet wurde.

gungsmoden bis etwa 300 cm^{-1} möglich. So ist das Entstehen der Anion-Emission aus der Absorption des lokal angeregten keto-Zustandes von Oszillationen überlagert (siehe Abbildung 7.8), die auf zwei dominante Frequenzen bei 119 cm^{-1} und 244 cm^{-1} zurückzuführen sind. Die Dämpfung dieser Oszillationen liegt mit $\sim 240\text{ fs}$ beziehungsweise $1,1\text{ ps}$ im Bereich der intramolekularen Schwingungsumverteilung (*IVR*) und des reinen Dephasierens durch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen. Ähnliche Frequenzen wurden in zeitaufgelösten Studien zu in Cyclohexan gelöstem HBT im Produktzustand des ESIPT, also der keto-Form, gefunden [Loc03, Loc04]. Sie weichen nur geringfügig von mit *ab initio* Rechnungen bestimmten Moden von keto-HBT ab: einer Biegeschwingung bei 114 cm^{-1} und einer Streckschwingung bei 258 cm^{-1} , die als Schwingungen in der Molekülebene die gesamte Molekülstruktur mit einbeziehen [Viv03]. Die im Rahmen der Messgenauigkeit geringen Abweichungen zwischen den theoretischen und den hier gefundenen Werten können auf die Wasserstoffbrückenbindung und den einsetzenden Protontransfer zum Lösungsmittel zurückzuführen sein. Der Emission-Anstieg wird am besten mit einem biexponentiellen Verhalten wiedergegeben. Es gibt keine signifikanten Anzeichen für eine weitere ultraschnelle Komponente der Dynamik.

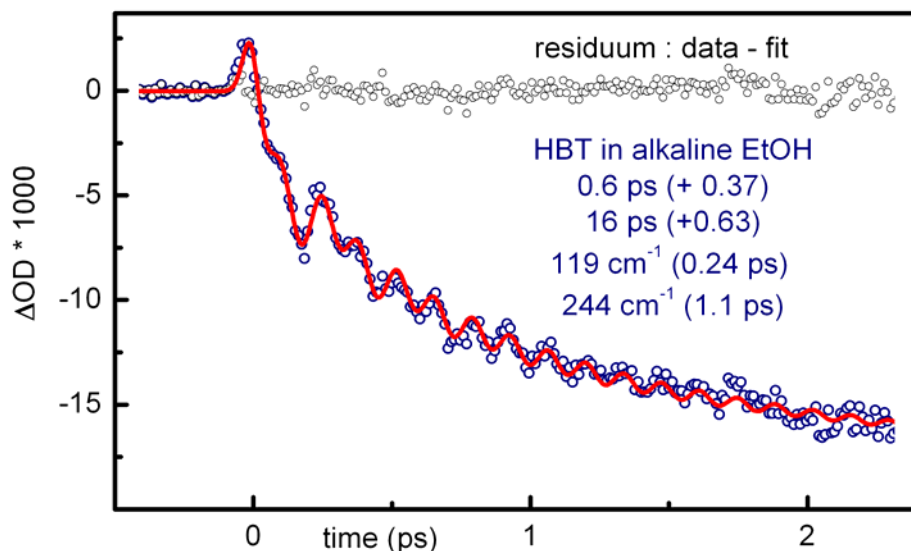


Abb. 7.8: Photoinduzierte Absorptionsänderung von HBT in alkalischem Ethanol bei 485 nm nach Anregung bei 375 nm in einem Zwei-Farbenexperiment. Das transiente Absorptionssignal wurde um den Anteil des kohärenten Artefakts am Zeitnullpunkt korrigiert. Das Residuum zwischen den experimentellen Messpunkten und der Anpassungskurve, die neben den exponentiellen auch die oszillatorischen Komponenten des kohärenten Wellenpakets mit einbezieht, ist in grau dargestellt.

Ähnliche lösungsmittelabhängige Charakteristika eines photoinduzierten intermolekularen PT wurden in neueren Untersuchungen an den Photosäuren 6-Hydroxyquinolinium (6HQc) und 6-Hydroxy-1-methylquinolinium (6MQc) beobachtet [Per07, Poi04]. Insbesondere Pérez-Lustres *et al.* konnten 2007 die Solvationsdynamik von der Dynamik des PT's zum Lösungsmittel trennen und zeigen, dass letztere von der Solvation kontrolliert wird. Durch Variation des Wasseranteils in Acetonitril-Lösungen konnten sie darüber hinaus nachweisen, dass zwei benachbarte H₂O-Moleküle notwendig sind, um das photo-dissoziierte Proton aufzunehmen. Die primäre Solvent-kontrollierte Dynamik wird identifiziert mit dem PT von 6HQc, das bereits bei Photoanregung als über H-Brücken verbundener Komplex 6HQc:H₂O:H₂O vorliegt. Ein weiterer PT wurde auf der 100 ps Skala beobachtet, der über die diffusive Annäherung eines H₂O-Moleküls an den über eine Wasserstoffbrücke verbundenen Komplex 6HQc:H₂O kontrolliert wird.

Wie oben gezeigt, ist das zeitliche wie spektrale Verhalten der stark umgebungssensitiven Dynamik des intermolekularen PT von HBT-FAU-3 dem in freier alkalischer H₂O-Lösung sehr ähnlich. Offensichtlich befindet sich in der direkten Umgebung von HBT innerhalb der Käfige eine ausreichende Anzahl von H₂O-Molekülen, die das Proton aufnehmen. Eine langsamere diffusive Komponente des PT wurde nicht beobachtet. Der von der Solvation kontrollierte PT ist im Rahmen der Messgenauigkeit in FAU wie Wasser praktisch identisch. HBT wird in FAU also ähnlich wie im stark polaren Wasser solvatisiert.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit dem Verständnis der Verhältnisse in den FAU-Käfigen. HBT hält sich – da es für die „Sodalite“ Käfige mit Innendurchmesser von 6,6 Angstrom zu klein ist – in den so genannten „Supercages“ mit einem Durchmesser von 13 Angstrom auf. Neben den maximal 4 TMA-Kationen⁴³ befinden sich etwa 26 Wassermoleküle in je einem dieser Hohlräume⁴⁴.

Anisotropie-Messungen zur Orientierungsrelaxation in Wasser und FAU zeigen (siehe Anhang Abb. E5 und E6), dass HBT in dieser Umgebung nicht über Wechselwirkungen mit der FAU-Wand verbunden ist, sondern eine Beweglichkeit aufweist, die der in freier Lösung nahe kommt. In dieser Konfiguration können HBT und die für den PT entschei-

⁴³ In den Supercages des faujasite Typs Y, der hier verwendet wurde, befinden sich üblicherweise 4 Gegenkationen / Template. Durch die Anwesenheit der inkorporierten Gäste, die während der Synthese teils auch die Funktion des Templates übernehmen, können einige der Kationen in die benachbarten Hohlräume gedrängt werden.

⁴⁴ Das Verhältnis von H₂O zu EtOH betrug in der Vorläuferlösung 136/15. Durch Austausch mit der freien Wasserlösung kann der Wasseranteil in den ausgebildeten Zeolith-Kolloiden weiter erhöht werden.

denden benachbarten Lösungsmittelmoleküle in ähnlicher statischer Verteilung vorliegen wie in Wasser, insbesondere bezüglich der Anbindung zwischen der NH-Gruppe an benachbarte Wassermoleküle.

Die Deaktivierung des elektronisch angeregten deprotonierten HBT wurde mit der in Kapitel 3.2 vorgestellten Methode mittels gepulster Laserdioden als ps-Abfragequelle in alkalischem Ethanol bei Anregung mit den fs-Pulsen bei 386 nm verfolgt (siehe Anhang E7). Der Grundzustand wird über einen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von 4 ns erreicht. Eine Zerfallszeit in dieser Größenordnung ist typisch für eine Deaktivierung, die von Fluoreszenz dominiert wird. Für verwandte molekulare Systeme wurde von ähnlichem zeitlichen Verhalten berichtet [Els87].

Der Zerfall des angeregten Anions erfolgt in den FAU-Hohlräumen möglicherweise mit einer anderen Kinetik. So könnte innerhalb des Zeoliths durch die räumliche Einschränkung eine im Vergleich zum freien Lösungsmittel effizientere geminate Rekombination der ionischen Fragmente zu einer beschleunigten Deaktivierung der Anion-Anregung führen. Es ist aber auch der gegenteilige Effekt denkbar, falls die geminate Rekombination bereits in freier Lösung einen signifikanten Beitrag leistet: durch starke elektrostatische Wechselwirkungen mit der Zeolithumgebung können die Ionen stärker als in Lösung stabilisiert und so die Rekombination verlangsamt werden. Die Messungen mit mechanischer Verzögerung von 120 ps zeigen, dass die Deaktivierung des angeregten Anions in Lösung wie in FAU auf derselben Zeitskala jenseits des zugänglichen Messbereichs stattfindet. Die jeweiligen Zeitkonstanten können daher nicht präzise abgeleitet werden. Die Messtechnik der relativ zur fs-Quelle elektronisch verzögerten Laserdiode wurde erst einige Monate nach Synthese der HBT-FAU-Suspension implementiert. Zu diesem Zeitpunkt war auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge von HBT-FAU und einsetzender Degradierung (Ausfall der Kolloide) die entsprechende Messung nicht mehr möglich.

Die neuen Erkenntnisse zum Verhalten von HBT in protischer, basischer Umgebung mit der OH⁻ katalysierten enol-ketoTautomerisierung im Grundzustand und dem Photozyklus von der keto Form aus sind in Abbildung 7.9 schematisch zusammengefasst. Insbesondere in den anionischen Zuständen kann Rotation des 6-Rings um die Molekülachse zusätzlich zu *cis-trans* Isomerisierungen bezüglich der relativen Position des O- und N-Atoms führen.

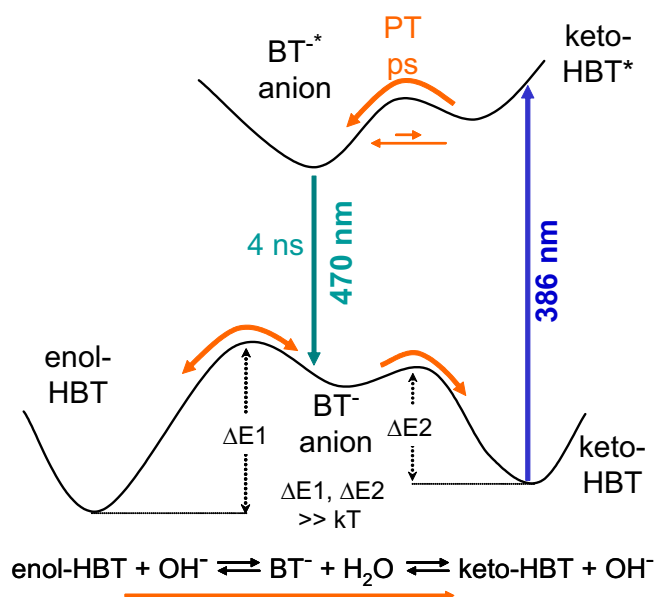


Abb. 7.9: Schema zur Reaktivität von HBT in protischer Umgebung, die geprägt ist von der Fähigkeit des Moleküls verschiedene Wasserstoffbindungen auszubilden. So sind verschiedene Protontransferreaktionen (PT) möglich. Zugabe einer Base katalysiert im Grundzustand die Tautomerisierung von enol zu keto mit dem Anion BT^- als Intermediat. Anregung der keto-Form löst PT zum Lösungsmittel aus, dessen Kinetik und Gleichgewichtsverteilung zwischen Edukt und Produkt von der Solvation bestimmt werden. Die Deaktivierung des Anions innerhalb weniger ns führt zurück zum Grundzustand des Systems mit der thermodynamisch stabileren enol-Form.

Die Messungen an den kolloidalen HBT-FAU Suspensionen haben gezeigt, dass diese Probenform zur Untersuchung mit transientser UV-Vis Spektroskopie in Transmission geeignet ist ohne die fs-Zeitauflösung zu beeinflussen oder die Messsensitivität signifikant zu verschlechtern. Mit der Methode der *in situ*-Inkorporation kann ein signifikanter Anteil der Zeolith-Hohlräume mit organischen Gastmolekülen besetzt werden und so eine Probenkonzentrationen erzielt werden, die bei für fs-Messungen geeigneter Schichtdicke für ausreichende optische Dichte der Probe sorgt. Das Verhältnis der Rayleighstreuung des Anregungs- und Abfragelichts an den Nanokolloiden zur Absorption durch das Gastmolekül erlaubt ein Messen mit den üblichen geringen Lichtmengen. So befindet sich im Falle von HBT-FAU-3 typischerweise ein HBT-Molekül in der Einheitszelle des Zeolithkristalls⁴⁵ bei angenommener homogener Verteilung über das gesamte Volumen des

⁴⁵ Die Einheitszelle von FAU besteht aus je 8 „supercages“ und „sodalite cages“.

Kolloiden. Dessen durchschnittliche Größe wurde mit hoch auflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (*High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM*) und Dynamischer-Lichtstreuung (*Dynamic Light Scattering, DLS*) übereinstimmend zu 40 nm bestimmt. Die Annahme einer homogenen HBT-Verteilung ist auf Grund der erstmals angewandten Methode der *in situ* Inkorporation gerechtfertigt – anders als für die herkömmlichen Methoden des Einbaus von Gastmolekülen in die bereits bestehende Zeolithstruktur, bei der die Dichte der Gastmoleküle zum Zeolith-Inneren hin abnehmen kann.

Da die Kolloide die mikroskopischen Vorläufer zu den fertig ausgewachsenen makroskopischen Zeolithkristallen sind, können die Gastmoleküle in den Zeolithhohlräumen der kolloidalen Suspension in identischer Nanoumgebung wie in fester Phase mit fs-Auflösung untersucht werden. Die Phase der kolloidalen Suspension ist aber nicht nur für die Analyse des Wirt-Gast-Systems mit UV-Vis Absorptionsspektroskopie von Nutzen, sondern auch für eine Reihe von Anwendungen [Tos05]. Durch das stark vergrößerte Verhältnis der äußeren Oberfläche zum Volumen im Vergleich zu Kristallen auf der Mikrometer Skala wird die Effizienz der Adsorption oder Desorption von Gastmolekülen geeigneter Größe gesteigert. Dadurch kann die Antwortzeit eines größensensitiven Sensors verbessert werden oder die Abgabe eines in den Zeolithhohlräumen gelagerten Arzneimittels oder Markers besser kontrolliert werden.

Das hier entwickelte und untersuchte System HBT in Zeolith-Kolloiden ist vor diesem Hintergrund unter anderem als pK_S -Sensor interessant, da HBT signifikant auf Änderungen der Säure-Base Eigenschaften seiner Umgebung reagiert: durch die basisch katalysierte enol-keto Tautomerisierung wird die UV-Absorption und Fluoreszenz deutlich verschoben und die Quantenausbeute der letzteren um einen Faktor 10^5 erhöht. Der Sensor ist dabei wieder verwendbar, da er nach Kontakt mit basischer Umgebung und der dadurch ausgelösten Konversion zur keto-Form über Belichtung in den enol Zustand zurückgeführt werden kann. Diese Photoreaktivität des Systems macht auch eine Anwendung als UV-Dosimeter möglich.

Aus den kolloidalen Suspensionen können außerdem dünne Schichten auf den verschiedensten Trägermaterialien und somit funktionelle Beschichtungen im Nanometer-Bereich realisiert werden [Min01]. Die Eigenschaften der inkorporierten Moleküle bleiben dabei erhalten beziehungsweise können gezielt modifiziert werden. Auch hier eröffnen speziell das Wirt-Gast-System HBT-Zeolith interessante Perspektiven zur Anwendung als wohlgeordnete und strukturierbare optoelektronische Einheit basierend auf dem beschriebenen photo- und umgebungssensitiven Verhalten von HBT.

8 Zusammenfassung und übergreifende Diskussion:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die photoinduzierte Reaktivität von vier organischen Familien mit Methoden der transienten UV-Vis Absorptionsspektroskopie auf der fs- und ps-Skala untersucht. Die Intermediate auf diesen Zeitskalen wurden über ihre spektralen Signaturen identifiziert. Um alle Reaktionsschritte in Echtzeit aufzulösen und so die komplexen Gesamtreaktivitäten zu verstehen, wurde das Beobachtungsfenster wenn erforderlich mit neu entwickelten Methoden der Laser-Flash-Spektroskopie auf den jeweiligen Zeitbereich jenseits der Nanosekunden-Grenze ausgedehnt. Dabei wurde erstmals auf den verschiedenen Zeitskalen mit der identischen Anregungsquelle, also unter identischen Ausgangsbedingungen gearbeitet.

In den untersuchten Systemen spielen Ladungstransferprozesse - insbesondere intramolekulare ET-Prozesse - eine zentrale Rolle. Diese finden bei günstiger Kern- und Lösungsmittelkonstellation statt und können die Reaktivität dominieren. Wie die präsentierten Ergebnisse zeigen, führen Variationen an den organischen Molekülen und ihrer Umgebung zu starken Modifikationen der Potentialhyperflächen und somit auch der Dynamiken und Ausbeuten.

Dabei lassen sich nicht nur die verschiedenen Derivate einer Familie miteinander vergleichen, sondern dank ihrer strukturellen Gemeinsamkeiten auch die Familien untereinander. In den folgenden beiden Abschnitten werden die Erkenntnisse zu den hier behandelten Molekülen komparativ diskutiert und so weitere Rückschlüsse auf die fundamentalen Mechanismen organischer Reaktivität sowie den Einfluss der molekularen Struktur und der Umgebung gezogen.

8.1 Vom sub-100 fs ET zur Lösungsmittelkontrolle:

Abstimmung der Reaktivität durch Substitution

An Hand der studierten Systeme wurden verschiedene elementare Aspekte organischer Reaktivität adressiert. Der fundamentale Prozess des ET und der Einfluss von Solvatationsprozessen konnte in einem hinsichtlich der Gerüststruktur nicht-reaktiven System, also ohne Bindungsbruch, untersucht werden. Die Reorganisation im angeregten Zustand der **laktonischen Formen der Triarylmethane (LTAM)** betrifft hier in erster Linie die elektronische Konfiguration ohne starke Beiträge des Kerngerüsts. Eine Änderung der elektronischen Konfiguration mit struktureller Umordnung inklusive Bindungsbruch konnte an drei weiteren organischen Systemen verschiedener Funktionalität betrachtet

werden. Die ansteigende Komplexität der Gesamtreaktivität bei vergleichbarem Reaktionszentrum erlaubt es Erkenntnisse der Studien an den einfacheren molekularen Einheiten auf die komplexeren zu übertragen und so das mikroskopische Verständnis auszubauen. Um Korrelationen zwischen der Reaktivität und molekularer Struktur aufzudecken, wurden innerhalb einer molekularen Familie verschiedene Derivate studiert, deren molekulare Eigenschaften sich deutlich bezüglich möglichst eines einzelnen Parameters unterscheiden.

Ein solch systematischer Ansatz ist die Grundlage für eine allgemeine quantitative Reaktivitätsskala polarer organischer Reaktivität, die Prof. Mayr mit Diarylcarbokation-Derivaten als Referenz-Elektrophile über die makroskopischen Reaktionskinetiken ableitet (siehe Kapitel 5.1). Über Variation des mesomeren und induktiven Substitutionseffekts wird die Stabilität der Kationen abgestimmt, ohne die geometrische Anordnung zu ändern. Die Variation der bimolekularen Reaktivität eines nukleophilen Reaktionspartners mit den klassifizierten Diarylcarbokationen reduziert sich daher auf die Wechselwirkungsmechanismen der fundamentalen Reaktionsschritte. Hier wurde mit dieser Methode die Reaktivität verschiedener Nukleophile parametrisiert, das *Hart-Soft-Acid-Base*-Prinzip sowie verwandte Konzepte der Chemie überprüft und ihre Grenzen dargelegt. Die Vorhersagen dieser in der Chemie auch aktuell gängigen Faustregeln sind im besten Fall relativ und erlauben keine Differenzierung zwischen den kinetischen und thermodynamischen Aspekten von Reaktionen. Wie hier an Hand der Kombination der Referenz-Elektrophile mit dem Cyanat- sowie dem Nitrit-Ion an deren jeweils zwei möglichen, verschiedenen harten Reaktionszentren gezeigt wurde, können HSAB-Prinzip und das Konzept der Ladungs- beziehungsweise Orbitalkontrolle deren Reaktivität nicht erklären. Die linear freie Energie-Beziehung für polare organische Reaktivität (F5.1) wurde im Bereich „ultraschneller“ bimolekularer Reaktionen, also bis an die Diffusionsgrenze im Nanosekundenbereich, bestätigt. Die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen zwischen nach dieser Beziehung parametrisierten Elektro- und Nukleophilen sowie verwandter Moleküle können somit über 16 Größenordnungen mit hoher Genauigkeit (1-2 Größenordnungen) vorhergesagt werden, so dass diese Art organischer Reaktivität in hohem Maße planbar wird.

Da diese bimolekularen Reaktionen Diffusion- und Orientierungsbewegungen der Reaktionspartner und thermische Aktivierung voraussetzen, können auf Grund der statistischen Natur dieser Prozesse mögliche Einzelschritte der molekularen Reorganisation nicht aufgelöst werden. Werden unimolekulare Reaktionen hingegen im Ensemble der Moleküle gleichzeitig durch einen fs-Lichtpuls ausgelöst, so können konsekutive Prozesse der Primärdynamik direkt verfolgt werden. Durch diese Echtzeitbeobachtung der Einzelschritte an verschiedenen Derivaten einer Molekülfamilie konnten Korrelationen zwischen Reaktivität und molekularer Struktur eindeutig aufgedeckt werden. Wie sich zeigt, kann die

Reaktivität durch Substitution auf vielfältige Weise beeinflusst beziehungsweise abgestimmt werden.

Für zwei Vertreter der **LTAM** (MGL und Phenolphthalein) wurde von ultraschnellem ET unter 100 fs mit geringfügigem Einfluss der Umgebung berichtet [Biz04]. Die geometrische Konfiguration für den ET von CVL stimmt mit der von MGL und Phenolphthalein überein und wird während der Deaktivierung der Derivate nicht signifikant verändert. Dennoch wird der ET von CVL von der Solvation kontrolliert mit zeitabhängigen Raten auf der ps Skala, die mit dem Lösungsmittel stark variieren (siehe Kapitel 4.2). Die Ausbeute des ETs wird somit vom Solvationsvermögen der Umgebung bestimmt mit einer Spannbreite von nicht stattfindendem ET bis ausschließlicher Deaktivierung über den ET.

Ausschlaggebend für diesen Wechsel von einer hocheffizienten Reaktionsdynamik auf der Zeitskala intramolekularer Schwingungsbewegungen zur vollständigen Kontrolle durch die externe Solvationskoordinate ist das **Einführen eines neuen elektronischen Niveaus** und somit **neuer energetischer Verhältnisse zwischen den Reaktanten**: Durch Substitution einer Dimethylaminogruppe an die Akzeptor-Einheit Phtalid von MGL wird die molekulare Struktur CVL mit einem neuen, tiefstliegenden Absorptionsübergang gebildet. Das Elektron wird in CVL daher erst effizient transferiert, wenn der entsprechende CT gegenüber der elektronisch angeregten Dimethylaminophtalid-Einheit ausreichend durch die Solvation stabilisiert ist. Dank dieser molekularen Modifikation kann die Reaktionskoordinate von CVL klar in „inner“ und „outer sphere“-Anteile getrennt werden, wobei die Dynamik der intramolekularen Reorganisation von MGL bekannt ist. Der von der Solvation getriebene ET konnte so eindeutig aufgelöst und in einem auf der Marcus-Theorie basierendem Modell, das die Relaxationsprozesse innerhalb der Lösungsumgebung nach Photoanregung mit einbezieht, simuliert werden. Die Simulation des Populationstransfers zeigt mit hoher quantitativer Übereinstimmung zu den experimentellen Daten, wie die Solvation gemäß der Dipolmomente der beteiligten Zustände deren Energieniveaus und die daraus resultierende Barriere und somit Kinetik und Gleichgewicht des reversiblen ET zeitlich kontrolliert.

Auch im Falle der Polyarylmethan-Derivate sind Donor und Akzeptor-Einheit des möglichen ET über ein zentrales sp^3 -hybridisiertes C-Atom getrennt, der ET löst hier in polarer Umgebung einen Bindungsbruch aus (DIET) mit den ionischen und radikalischen Fragmenten als Produkt. Wie in Kapitel 5.2 für **Diarylmethan-Derivate (DAM)** mit starken e^- -Donor-Einheiten und der Abgangsgruppe NO_2 gezeigt wurde, ist der heterolytische Pfad der Dissoziation zum Ionenpaar gegenüber dem homolytischen stark bevorzugt. In dieser molekularen Konfiguration ist also der ET einhergehend mit dem polaren Bin-

dungsbruch (oder diesen auslösend) wesentlich effizienter bei der Bildung des Ionenpaares als der neutrale Bindungsbruch mit anschließendem ET zwischen den Radikalfragmenten. Hingegen weist die Entwicklung der Kationabsorption nach Anregung von $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$ auf vergleichbare Ausbeuten über diese beiden Kanäle hin [Lip98].

Dieses Verhalten kann mit der **höheren Elektron-Donorstärke der Substituenten** an den Arylringen erklärt werden, die insbesondere durch das beteiligte N-Atom zustande kommt. Die partielle Ladungsverschiebung zur Abgangsgruppe hin während des ETs ist dementsprechend stärker, so dass der polare Charakter der Bindung zur Abgangsgruppe verstärkt wird und es zu einer **Bevorzugung des heterolytischen Bindungsbruchs** kommt.

Die Dynamik des DIET der DAMs ist ohne starken Einfluss der Substitution an den beiden Arylringen und der Abgangsgruppe innerhalb weniger 100 fs abgeschlossen. Wie die spektrale Charakterisierung zeigt, schließt diese ultraschnelle Konversion die Planarisierung des zentralen C-Atoms von der ursprünglichen Tetraederkonfiguration mit ein. Der reaktive Prozess ist nicht wesentlich langsamer als der pure ET der LTAMs mit günstiger elektronischer Konstellation der Reaktanten. Während für Vertreter der DAMs der DIET also auf der Zeitskala weniger Schwingungsperioden abgeschlossen ist, wird das ionische Produktpaar des Triarylmethan-Derivats (TAMs) Malachit-Grün-Leuconitril (MG-CN) unter vergleichbaren Bedingungen mit einer um drei Größenordnungen geringeren Rate gebildet [Mil94].

Wie auf Grund der ebenfalls tetraederförmigen Anordnung zu erwarten, werden die elektronischen Verhältnisse durch die zusätzliche Arylgruppe nicht wesentlich verändert. So beträgt die Energiebarriere für Lösungsmittel geringer Viskosität lediglich um 1 kcal/mol (350 cm^{-1}) und könnte mit der anfänglich zur Verfügung stehenden Exzessenergie der Anregung problemlos überwunden werden. Allerdings muss bei der Planarisierung der Struktur anstelle des H-Atoms der DAM die dritte Arylgruppe bewegt werden. Diese raumgreifende Bewegung des großflächigen, trägen Rings erfolgt gegen die mikroskopische Viskosität der Umgebung und setzt bestimmte Lösungsmittelkonfigurationen voraus. Die **räumliche Ausdehnung des Substituenten** führt mit steigender Viskosität zu einer Zunahme der Barriere und einer starken Abnahme des Stoßfaktors A, also zu einer **Hemmung einer raumgreifenden Konformationsänderung durch die Lösungsumgebung**. Da diese Viskositätsabhängigkeit in Referenz [Mil94] auch über die Fluoreszenzlöschung der angeregten Dimethylanilin-Einheit von MGCN durch den DIET beobachtet wurde, kann eine experimentelle Beobachtung der DAM-Reaktivität präzisiert werden: die Konfigurationsänderung von pyramidalen zur trigonalen Form findet nicht nur auf der Zeitskala des ultraschnellen DIET statt, sondern ist eine Voraussetzung dafür.

Kernbewegungen spielen also – wie bei vielen (photo-)chemischen Prozessen – auch eine zentrale Rolle bei der Reaktivität der Methylverbindungen. So sind spezifische Aus-

lenkungen der Kerne der treibende Mechanismus für den Übergang der elektronischen Konfigurationen vom π^* -Zustand des initial angeregten Arylrings zum σ^* -Zustand der Bindung zwischen zentralem C-Atom und der Abgangsgruppe. Wie die Absorptionsspektren der verschiedenen Polyarylmethyl-Systeme zeigen, sind die Absorptionsübergänge auf den jeweiligen strukturellen Untereinheiten lokalisiert. Für die klare Trennung der elektronischen Zustände ist das sp^3 -hybridisierte zentrale C-Atom verantwortlich. Durch bestimmte Schwingungen kann diese Anordnung periodisch in die planare überführt werden, so dass die sp^3 -Hybridisierung zeitweise in eine sp^2 -Hybridisierung umgewandelt wird und die σ -Bindung mit dem angeregten Arylring in Konjugation gebracht wird. Erst durch diese vibronische Kopplung wird der effiziente ET vom π^* -Zustand zum σ^* -Zustand ermöglicht, der die weiteren reaktiven Schritte des Bindungsbruchs auslöst.

Die Planarisierungsbewegung, die für die Konjugation des e^- -Akzeptors mit dem angeregten Chromophor notwendig ist, führt nicht direkt in die Ebene der finalen sp^2 -Anordnung des dissoziierten Zustandes. Die Dissoziation erfordert eine Bewegung, mit der die Abgangsgruppe senkrecht zu den in einer Ebene liegenden Bindungen mit den Arylgruppen und dem H-Atom (beziehungsweise der dritten Arylgruppe) gebracht wird. Entsprechende Schwingungen, insbesondere die Streckschwingung zur Abgangsgruppe, führen in diese Ebene, so dass die Molekülorbitale Charakter der p-Orbitale der an der Bindung beteiligten Atome bekommen (siehe Kapitel 5.2). Auf diese Weise wird die ursprüngliche Methan-Konfiguration elektronisch und geometrisch in die trigonale Konfiguration der Carbokationen transformiert.

Die Schwingungsmoden um die jeweiligen planaren Konfigurationen für die Reaktionsschritte ET und Bindungsbruch können je nach Flexibilität der Polyarylmethan-Derivate und der Trägheit ihrer Substituenten mehr oder weniger stark gekoppelt sein. Im Falle der DAM sind die Freiheitsgrade, die für diese Kernbewegungen notwendig sind, offensichtlich nicht wesentlich eingeschränkt. Die Sub-ps Dynamik der kompletten Dissoziation erfordert eine hoch effiziente vibronische Kopplung zwischen den verschiedenen Zuständen. Die Beweglichkeit und somit die Reaktivität der TAM hingegen wird wie oben beschrieben durch den dritten Arylring im Wechselspiel mit dem Lösungsmittel gehemmt, so dass Deaktivierung des angeregten Zustands über Fluoreszenz die Effizienz der Reaktivität signifikant vermindert. DIET der LTAMs wird nur unter stark einschränkender Voraussetzung beobachtet, das heißt Schwächung der C-O Bindung durch Wasserstoffbrückenbindungen zum O-Atom und Anregung mit hoher Exzessenergie [Kar04]. Dafür können zwei Erklärungen angeführt werden: Einerseits die im Vergleich zu den herkömmlichen Arylmethan-Derivaten starke Delokalisierung der elektronischen Anregung des Elektron-Akzeptors auf der Phtalid-Einheit. Dies erlaubt auch eine Verteilung der vorhandenen Schwingungsenergie über eine Vielzahl von Moden. Andererseits die durch die

Verbrückung eingeschränkte Beweglichkeit der Tetraeder-Struktur, die eine effiziente Auslenkung zur planaren Einheit mit senkrecht abstehender C-O Bindung verhindert. Die **strukturelle Flexibilität beziehungsweise Rigidität** der verschiedenen Polyarylmethyl-Familien führt also zu einer **Kontrolle der Deaktivierungsmechanismen** des angeregten Zustandes zwischen zwei Extrema: In einem hoch reaktiven Regime wird ein Großteil der anfänglich vorwiegend elektronischen Energie effizient in die zu brechende Bindung gelenkt, während im nicht-reaktiven Regime die Energie als Strahlung oder über Schwingungsumverteilung und Thermalisierung an die Umgebung abgegeben wird.

Das Studium des reinen ET in den laktonischen Formen der LTAMs, sowie des einen Bindungsbruch auslösenden ET in den Polyarylmethan-Derivaten hat Modellcharakter für die Reaktivität der **DHA**-Familie beziehungsweise einzelner Teilschritte der photochromen Reaktion. Die photoinduzierte Konversion der DHA-Derivate zum VHF-Isomer beinhaltet ähnliche Prozesse wie die Photodissoziation der Arylmethyl-Verbindungen: Bruch einer σ -Bindung zwischen einem sp^3 -hybridisierten C-Atom und einer stark elektronegativen Gruppe, hier einem weiteren sp^3 -hybridisierten C-Atom mit zwei CN-Gruppen (C8a und C1 der DHA-Form siehe Abbildung 6.3). Diese beiden C-Atome liegen nach der Reaktion in sp^2 -Hybridisierung vor, die Gesamtstruktur des Moleküls erfährt während der Phototransformation eine signifikante Planarisierung, die zur Ausdehnung des π -Elektronensystems führt. Die die Elektronegativität einführenden CN-Gruppen sind dabei eine unerlässliche Voraussetzung für die DHA-Photochromie [Dau86]. Auch in diesem System wurde die zu brechende Bindung nicht direkt angeregt, sondern der über das π -System der Azulen ähnlichen Einheit delokalisierte Chromophor. Tatsächlich weist die Phototransformation von DHA nach VHF auch typische Merkmale der oben beschriebenen Prozesse auf (siehe Kapitel 6).

Über die kohärente Wellenpaketsdynamik direkt nach Anregung konnten die Beiträge niederfrequenter Moden auf der DHA* PES explizit nachgewiesen werden. Bei diesen handelt es sich um Kernausslenkungen, die die stark verwinkelte Konformation des DHA-Grundzustandes in die Molekülebene überführen. Dadurch wird die Gerüststruktur insbesondere um C8a auf dem Weg von der Franck-Condon Region zum DHA*-Minimum planarisiert, so dass auch die σ -Bindung zu C1 mit den elektronegativen CN-Gruppe in die Konjugation geführt wird. In der Folge führt partielle Ladungsverschiebung vom 7-Ring in Richtung des Elektronakzeptors zur Anregung der σ -Bindung über (partielle) Besetzung des antibindenden σ^* -Orbitals. Der ET-Charakter dieses ersten Reaktionsschrittes nach oder während der Planarisierung konnte über die Lösungsmittelabhängigkeit seiner Dynamik nachgewiesen werden: polare Umgebung beschleunigt die Dynamik gemäß der bekannten Lösungsmittelantwort über das energetische Absenken des CT-Zustandes. So

wird die Energiebarriere des ETs während der Solvation verringert analog zur Kontrolle des ETs von CVL. Im Gegensatz zu CVL ist die polare Solvation keine Voraussetzung für den ET: Das energetische Niveau des CT ist auch in unpolarer Umgebung wie Cyclohexan vom lokal angeregten Zustand aus zugänglich. Der über out of plane-Schwingungen und die Lösungsmittelreorganisation vorangetriebenen ET führt zur Anregung der σ -Bindung C1-C8a und deren Bruch und somit zur Ring-geöffneten Struktur VHF.

Über das zeitaufgelöste Studium von vier verschiedenen DHA-Derivaten konnte die Reaktivität mit der Struktur korreliert werden. Die Effizienz von Ladungstransfer und Bindungsbruch mit den dafür notwendigen Änderungen der Molekülstruktur wird durch das Substitutionsmuster von DHA signifikant beeinflusst. Für Derivate mit aromatischen und elektronegativen Substituenten wird die Ringöffnung von einer Barriere der Größenordnung 1000 cm^{-1} bestimmt, während dieser Schritt in CP-DHA mit elektronisch gesättigten Substituenten im sub-100 fs Bereich abgeschlossen ist und als barrierefrei eingestuft werden kann. Die Barriere des π^* - σ^* Ladungstransfer wird gemäß der Marcus-Gleichung (siehe F2.5) über die freie Energie dieses Reaktionschrittes bestimmt, also über den Energieabstand des Edukts zum Produkt. Das Niveau des initial angeregten π^* -Zustand der DHA-Einheit wird durch die Substituenten beeinflusst. So senken gemäß Houk [Hou73a, Hou73b] konjugierte Systeme wie Phenylgruppen die LUMO-Energie ab und heben die HOMO-Energie von π -Systemen an (Effekt von C-Substituenten). Dies kann die Rotverschiebung des S_0 - S_1 -Übergang der aromatisch substituierten DHA-Derivate um 3500 cm^{-1} gegenüber der unsubstituierten DHA-Form beziehungsweise DHA-Derivaten mit gesättigten Substituenten wie CP-DHA erklären. Elektronegative Gruppen an den aromatischen Substituenten können eine weitere Absenkung des LUMO- (und auch des HOMO-) Zustandes der DHA-Form bewirken (Effekt von Z-Substituenten). Da die Elektronenverteilung des Produktzustandes des ET stärker als die des Eduktzustand lokalisiert ist, nämlich zum C-Atom mit den zwei CN-Gruppen, ist er von diesen Substituenteneffekten schwächer betroffen. Dementsprechend ist die Form und Position der Absorptionsbande von VHF deutlich schwächer von der Substitution unabhängig. Die Absenkung von DHA* relativ zum CT-Zustand durch die Substitution führt das System daher aus der optimalen in die normale Region des ET, so dass die Dynamik durch eine Barriere bestimmt und gegenüber CP-DHA verlangsamt wird.

Durch die Delokalisation der Wellenfunktion von DHA*, die sich über den aromatischen Substituenten ergibt und sich über das gesamte Molekül erstreckt, ist die Ladungsverschiebung in Richtung C1 mit den beiden elektronegativen CN-Gruppen weniger effizient, sowohl hinsichtlich Geschwindigkeit als auch Ausbeute. Diese Delokalisation eröffnet einen zusätzlichen effizienten Kanal zur Deaktivierung der elektronischen Anregung von DHA*. Erstmals konnte für ein photochromes System ein solcher nicht-reaktiver Pfad

direkt verfolgt werden. Der Transfer der elektronischen Energie zur aromatischen Einheit findet auf der Zeitskala des Ladungstransferschrittes der photochromen Reaktion statt und reduziert daher deren Quantenausbeute signifikant. Die Beschleunigung der Ring-Öffnung durch die Solvation führt in dieser Konkurrenzsituation zu Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeute. Die hier aus den experimentell bestimmten Raten berechnete Ausbeute der Ringöffnung stimmt tendenziell und im Rahmen der jeweiligen Messgenauigkeit auch quantitativ gut mit den von Dauerstrichmessungen bekannten Ausbeuten der Photochromie überein. Mit zunehmender Elektronegativität, das heißt Elektron-Akzeptorstärke, des Substituenten nimmt der CT-Charakter des alternativen Zustandes zu, bis er durch die Solvation gegenüber dem CT des photochromen Pfades bevorzugt bevölkert wird. Diese Konkurrenz zweier CT-Zustände kann die bekannte Inversion der Abhängigkeit der Quantenausbeuten der Photochromie vom Solvationsvermögen des Lösungsmittels erklären [Gör93, Gör95]. Durch die ***Substitution mit einem zusätzlichen Akzeptor für elektronische Energie oder Ladung*** wird ein ***neuer elektronischer Zustand und eine neuer Deaktivierungspfad*** eingeführt. Die Population des DHA Grundzustandes über strahlungslose Deaktivierung (beziehungsweise Ladungsrekombination) dieses konkurrierenden Zustandes konnte spektral und zeitlich aufgelöst und eindeutig vom photochromen Pfad getrennt werden.

Die experimentellen Studien zu den verschiedenen Polyarylmethan-Derivaten und den komplexeren DHA-Derivaten zeigen, wie kleine strukturelle Änderungen der organischen Verbindungen starken Einfluss auf den photoinduzierten ET und die Folgereaktionen haben. Die Substitution kann ein molekulares System aus dem Regime des höchst effizienten ET mit ballistischer Dynamik in das statische Regime einer thermisch aktivierten Kinetik überführen. Der Übergang zwischen diesen beiden Extrema chemischer Reaktivität wird begleitet vom zunehmenden Einfluss der molekularen Umgebung und ansteigender Wahrscheinlichkeit von mit dem ET konkurrierenden Prozessen. Dieser Wechsel zwischen den beiden Regimes wird mehr oder weniger stark beobachtet bei MGL und CVL, den Diaryl- und Triarylmethan-Derivaten sowie CP-DHA und den DHA-Derivaten mit Aren-Substituent. Die Reaktivität der erstgenannten Vertreter der jeweiligen Familie wird praktisch ausschließlich durch die internen Verhältnisse bestimmt mit ET- und DIET-Zeiten im (sub)-100 fs Bereich. Durch die Variation der Struktur dieser Derivate wird die Energietopologie modifiziert, so dass Beiträge intermolekularer Reorganisationsenergie relevant werden, die die Reaktivität auf der ps-ns-Skala beeinflussen beziehungsweise kontrollieren können.

8.2 Selektivität durch Kontrolle der Nanoumgebung

Wie Dauerstrich- und zeitaufgelöste Spektroskopie an den untersuchten Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, kann die Umgebung die Reaktivität auf vielfältige Weise beeinflussen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, über die Kontrolle verschiedener Parameter der Molekülumgebung die Reaktivität zu steuern.

Die Wechselwirkung von HBT mit dem Lösungsmittel betrifft direkt die molekulare Struktur (Kapitel 7) und könnte daher als Substitutionseffekt auch im vorhergehenden Abschnitt 8.1 diskutiert werden: in protischer Umgebung wird ein Großteil der intramolekularen Wasserstoffbrücken zum Stickstoffatom durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zu Lösungsmittelmolekülen abgelöst. Die Ausgangssituation für die photoinduzierten Prozesse wird somit bereits im Grundzustand drastisch geändert. In dieser Hinsicht kann der Effekt der spezifischen elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel sogar stärker als der Substituenten-Einfluss eingestuft werden. Letzterer betrifft häufig vor allem die Energielandschaft des angeregten Zustands. Der Charakter der strukturellen Änderung ist dabei alles andere als statisch: Das Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in einem protischen Lösungsmittel fluktuiert auf der sub-ps-Skala [Fec03], das heißt einzelne Bindungen lösen sich und werden zu einem anderen benachbarten Molekül neu gebildet. Diese Fluktuationen beziehen auch die Bindung zu HBT mit ein oder beeinflussen zumindest ihre Richtung und Stärke. Die definierte Anordnung der intramolekularen Wasserstoffbrücke in unpolarer Umgebung [Loc03, Viv03] wird so durch den Wechsel des Lösungsmittels in eine statistische Verteilung überführt.

Durch die Zugabe einer ausreichend konzentrierten Base wird die Tautomerisierung von der solvatisierten enol-Form in die solvatisierte keto-Form katalysiert (Kapitel 7.1). Der Positionswechsel des H-Atoms innerhalb des Moleküls ist verbunden mit einer signifikanten Änderung der elektronischen Struktur, die sich in der um 4000 cm^{-1} rotverschobenen Grundzustandsabsorption niederschlägt. Die solvatisierte HBT-keto-Form wurde hier als Photoacid identifiziert: im angeregten Zustand wird das über eine Wasserstoffbrücke an ein Lösungsmittelmolekül gebundene NH-Proton an dieses transferiert. Anstelle des intramolekularen Protontransfers (ESIPT), der in aprotischer unpolarer Umgebung nach Photoanregung beobachtet wird, ist der intermolekulare PT dominant. Ist die Lösungsmittelkonfiguration zum Zeitpunkt der Anregung für den Ladungstransfer bereits günstig, so kann der PT mit ähnlicher hoher Effizienz wie im intramolekularen Fall erfolgen, also auf der Zeitskala weniger 10 fs [Loc03]. Für andere Konstellationen des molekularen Ensembles ist die Reorganisation der Lösungsumgebung notwendig. Die Lö-

sungsmitteldynamik bestimmt die energetischen Verhältnisse zwischen dem angeregten keto Zustand und dem CT des Ionenpaares. Die experimentell beobachtete lösungsmittelabhängige Kinetik mit Anteilen im sub-ps und ps Bereich gibt zum Teil das Verschieben dieses Gleichgewicht zu Gunsten des Ionenpaares während der Solvation wieder (Kapitel 7.2).

An CVL mit seinen strukturell klar definierten und fest angeordneten Untereinheiten konnte der Einfluss der Solvation eindeutig aufgezeigt werden (Kapitel 4): Die energetischen Verhältnisse zwischen Edukt und Produkt des ET setzen die Stabilisierung des letzteren voraus. Die durch die optische Anregung ausgelöste Reorganisation der Lösungsumgebung bestimmt den Zeitverlauf des Energieabstands und der Barriere zwischen Edukt und Produkt und somit das Gleichgewicht und die Kinetik der Reaktion. Das energetische Niveau der angeregten Zustände, das mit Abschluss der Lösungsmittelrelaxation erreicht wird, beeinflusst die elektronische Deaktivierung: die Energielücke zum Grundzustand ist ausschlaggebend für den Anteil der internen Konversion gegenüber der strahlenden Relaxation. So wird die Fluoreszenzausbeute von ~50 % in schwach polarer Umgebung durch Anstieg der Polarität um drei Größenordnungen unterdrückt [Kar04]. Die Solvation kontrolliert somit den gesamten Reaktionszyklus von CVL.

Für Prozesse, die raumgreifende Bewegungen von Molekülgruppen beinhalten, stellt die Lösungsumgebung einen mikroskopischen Widerstand dar, der die Geschwindigkeit der Bewegung limitieren und somit die Reaktivität entscheidend beeinflussen kann. So nehmen die Quantenausbeuten der DHA-Photochromie von Aren-substituierten Derivaten mit steigender Viskosität ab [Gör93]. Die beobachtete Primärdynamik von DHA mit der offen gelegten Verzweigung auf der Potentialfläche des angeregten DHA kann diese makroskopische Schalteigenschaft analog zu deren Abhängigkeit von der dynamischen Solvation erklären (Kapitel 6): Die Ring-Öffnung steht in Konkurrenz mit der nicht-reaktiven Deaktivierung des angeregten Zustands, so dass die Dauer der Konfigurationsänderung über die Effizienz entscheidet. Da die Ring-Öffnung eine Umlagerung des gesamten Kerngerüsts darstellt [Bog02], erfordert sie auch eine Umstrukturierung der Lösungsumgebung.

Wechselwirkungen mit der Umgebung können also die Energetik von Ausgangs-, Zwischen- und Übergangs- sowie Produktzuständen signifikant beeinflussen. Sie modifizieren die Potentialhyperfläche einer Reaktion, aber auch die Geschwindigkeit, mit der sich das System auf dieser Fläche bewegt. An Verzweigungspunkten der Potentialhyperfläche können so die Produktverhältnisse über das Lösungsmittel gesteuert werden.

In dieser Hinsicht stellen die Hohlräume von Zeolithen und verwandten Silikaten eine besonders interessante Form von Lösungsmittel dar: Die Zeolith-Poren oder -Kanäle

können das zu lösende Molekül ähnlich dem Lösungsmittelkäfig in flüssiger Phase aufnehmen. Die wohl definierten Hohlräume der vielfältigen Zeolithtypen können allerdings Eigenschaften aufweisen, die von denen einer homogenen Lösung deutlich abweichen, und bieten somit besondere Möglichkeiten der Einflussnahme an. Durch geeignete Wahl der Zeolith-Klasse gemäß Größe und Form ihrer Poren und des ladungskompensierenden Kations können gezielt Translations- und / oder Rotationsfreiheitsgrade des inkorporierten Gastes eingeschränkt werden. Darüber hinaus können auch Konfigurations- und Konformationsänderungen der Gerüststruktur unterdrückt werden. Dies erlaubt es, den Einfluss der Beweglichkeit auf die Reaktivität graduell zu studieren und diese zu modifizieren [Cou03, Tur02].

Die Wahl des Zeoliths und seiner chemischen Zusammensetzung erlaubt es auch, die physikalisch-chemischen Eigenschaften des porösen Wirtes wie die Polarität, Viskosität, Säurestärke oder Wärmekapazität abzustimmen. Dabei können unter anderem ungewöhnlich polare Bedingungen realisiert und durch Wahl der Größe und Anzahl der Kationen und des Si/Al Verhältnis variiert werden [Upp00]. Die hohen elektrostatischen Felder, die innerhalb von Zeolith-Gerüsten erzielt werden können, werden als mögliche Ursache für die häufig beobachteten hohen Effizienzen von photoinduziertem ET und der vergrößerten Lebenszeit seiner Produkte diskutiert [Cle03, Gar02, Sca99].

Vor diesem Hintergrund ergeben sich für hier untersuchte Systeme reizvolle weiterführende Aspekte. Der Einbau von photochromen Molekülen in feste Matrizen ist eine Voraussetzung für ihre Anwendung als molekulare Speicher- oder Schalterelemente. Mit Zeolithen als kristallinem Wirt kann eine entsprechende Verbundstruktur mit hoher Ordnung auf der Nanometer Skala verwirklicht werden. Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 6 sollte dazu eine Zeolith-Struktur gewählt werden, mit deren Eigenschaften die DHA / VHF-Photochromie auf eine molekulare funktionelle Einheit hin optimiert werden kann. So könnte über die elektrostatische Wechselwirkung mit einer hoch polaren Zeolith-Umgebung der dissoziative ET und somit die Ringöffnung beschleunigt und die Quantenausbeute maximiert werden. Bei geeigneter Porengröße sollte die *cis-trans* Isomerisierung der VHF-Form mit ihrer raumgreifenden Rotationsbewegung sterisch verhindert werden können, ohne die Ring-Öffnung einzuschränken. Da vom derart stabilisierten *s-cis*-VHF im Gegensatz zum *trans*-Isomer die Rückreaktion photoinduziert werden kann, sollte auf diese Weise ein effizienter, bistabiler und bidirektionaler optischer DHA-Schalter in der Zeolith-Struktur als Supramolekül konstruiert werden können.

Femtosekundenuntersuchungen, die es erlauben, die Dynamik von Diarylmethan-Derivaten in Zeolithen in Echtzeit aufzulösen, haben das große Potential, die Mechanis-

men sowohl für deren lichtinduzierten Bindungsbruch wie auch für die Rekombination der Fragmente weiter aufklären zu können. Das Verhältnis von Homo- gegen Heterolyse sollte beeinflusst werden können, sowie die ionischen Fragmente durch Abstimmung der Polarität in den Hohlräumen verschieden stark stabilisiert werden können. Durch die Unterdrückung der Diffusion sollte die Interkonversion vom Radikalpaar zum Ionenpaar über ET sowie die geminate Rekombination unter gleich bleibenden, wohl definierten Bedingungen studiert werden können. In einem weiteren Schritt können die Diarylmethan-Derivate in den Hohlräumen fixiert und Orientierungseffekte weitgehend ausgeschaltet werden. Insbesondere könnten auch die räumlichen Verhältnisse um das Reaktionszentrum herum definiert werden - durch Fixierung eines oder beider Arylringe in einem dreidimensionalen Kanalsystem. So könnte unter anderem die molekulare Reorganisation während der Kombination erstmals direkt messbar werden. Über Messungen an verschiedenen Vertretern der Diarylmethan-Verbindungen aus der Referenz-Skala von Prof. H. Mayr könnten dann Korrelationen zwischen der mikroskopischen Reaktionszeit mit molekularen Parametern aufgedeckt werden. So liegt es in greifbarer Nähe, ein grundlegendes, quantitatives Verständnis der Reaktivität dieses in der organischen Chemie fundamentalen Reaktionsschrittes abzuleiten.

Diese und ähnliche Vorhaben zu Zeolith-Gast-Systemen können mit der in Kapitel 7 vorgestellten Synthese- und Messtechnik realisiert werden. Wie an HBT in den Zeolith-Strukturen FAU und MFI gezeigt wurde, ist die *in situ* Inkorporation eine praktikable Methode, organische Moleküle mittlerer Größe dauerhaft und in hoher Konzentration in Zeolithstrukturen einzubauen. Die Form der kolloidalen Zeolith-Suspensionen erwies sich als äußerst geeignet für spektroskopische Messmethoden in Transmission. Sie erlaubt es insbesondere, Kurzzeitmessungen bei unverminderter Zeitauflösung und Sensitivität durchzuführen und die Primärdynamik der Wirt-Gast-Systeme auch auf der fs-Skala in Echtzeit darzustellen. Mit den komplementären Messmethoden auf den sich anschließenden Zeitskalen (Kapitel 3.2) kann der Photozyklus eines eingebauten Moleküls in seiner Gesamtheit verfolgt werden. So kann Grundlagenforschung mit und an Zeolithen betrieben werden. Mit der Kenntnis, ob und wie die Nanoumgebung der Zeolithe die Reaktivität und Selektivität eines eingeschlossenen Moleküls modifiziert, können auch supramolekulare Einheiten gezielt in Richtung molekularer Photonik und Elektronik konstruiert werden.

- Abr02 D. Abramavicius, V. Gulbinas, L. Valkunas, Y.-J. Shiu, K. K. Liang, M. Hayashi, S. H. Lin, *J. Phys. Chem. A* 106, 8864 (2002).
- Ach91 J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Soc. Chem. Commun.* 7, 504 (1991).
- Ake91 E. Åkesson, G. C. Walker, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* 95, 4188 (1991).
- Alf70a R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 24, 584 (1970).
- Alf70b R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 24, 592 (1970).
- Alf72 R. R. Alfano, L. L. Hope, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. A* 6, 433 (1972).
- Alf89 R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source*, Springer, 1989.
- All02 M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 2002.
- Alv02 M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornés, H. Garcia, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 106, 6815 (2002).
- Ami66 E. S. Amis, *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*, Academic Press, New York, 1966.
- And05 J. Andraos, *Can. J. Chem.* 83, 1415 (2005).
- And91 K. Ando, S. Kato, *J. Chem. Phys.* 95, 5966 (1991).
- Arr89 S. A. Arrhenius, *Z. Phys. Chem* 4, 226 (1889).
- Arn96 B. R. Arnold, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5482 (1996).
- Asa98 T. Asahi, A. Furube, H. Fukumura, M. Ichikawa, H. Masuhara *Rev. Sci. Instr.* 69, 361 (1998).
- Ash06 J. B. Ashcom, R. R. Gattass, C. B. Schaffer, E. Mazur, *J. Opt. Soc. Am. B* 23, 2317 (2006).
- Atk04 P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2004.
- Bag84 B. Bagchi, D. W. Oxtoby, G. R. Fleming, *Chem. Phys.* 86, 257 (1984).
- Bag89 B. Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 115 (1989).
- Bag99 B. Bagchi, N. Gayathri, *Adv. Chem. Phys.* 107, 1 (1999).
- Bai02 E. Baigar, P. Gilch, W. Zinth, M. Stöckl, P. Härter, T. von Feilitzsch, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys. Lett.* 352, 176 (2002).
- Bal03 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Phys. Chem.* 3, 49 (2003)
- Bar01 E. R. Barthel, I. B. Martini, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* 105, 12230 (2001).

- Bar07 M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, H. Lischka, J. Photochem. Photobiol. A, 190, 228 (2007).
- Bar90 J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc. 112, 6918 (1990).
- Bar91 J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. 113, 7710 (1991).
- Bar96 P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. 100, 13148 (1996).
- Bau02 P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle, Appl. Phys. B 74, 219 (2002).
- Bau04 P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle, Appl. Phys. B 79, 1027 (2004).
- Bau05 P. Baum, E. Riedle, J. Opt. Soc. B 22, 1875 (2005).
- Bau06 P. Baum, M. Breuer, E. Riedle, G. Steinmeyer, Opt. Lett. 31, 2220 (2006).
- Bec87 R. S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, J. Phys. Chem. 91, 3509 (1987).
- Ben01 A. T. Bens, J. Ern, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. J. Kryschi, Lumin, 94, 51 (2001).
- Ben03 A. C. Benniston, P. Matousek, I. E. McCulloch, A. W. Parker, M. Towrie, J. Phys. Chem. A 107, 4347 (2003).
- Ben95 I. Benjamin, J. Chem. Phys. 103, ICN simul, 2459 (1995).
- Ber00 G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, Chem. Rev. 2000, 100 (1741).
- Bin95 D. Bingemann, N. P. Ernsting, J. Chem. Phys. 102, 2691 (1995).
- Bir07 J. B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- Bis99 R. Biswas, B. Bagchi, J. Phys. Chem. A 103, 2495 (1999).
- Bix93 M. Bixon, J. Jortner, J. Chem. Phys. 176, 467 (1993).
- Bix93 M. Bixon, J. Jortner, J. Phys. Chem. 97, 13061 (1993).
- Bix99 M. Bixon, J. Jortner, J. Adv. Chem. Phys. 106, 35 (1999).
- Biz04 T. Bizjak, J. Karpiuk, S. Lochbrunner, E. Riedle, E. J. Phys. Chem. A 108, 10763 (2004).
- Blo73 N. Bloembergen, Opt. Comm. 8, 285 (1973).
- Blo74 N. Bloembergen, IEEE J. Quantum Electron. QE-19, 375 (1974).
- Bog02 M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, P. A. Hunt, M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. 124, 1456 (2002).
- Bog03 M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. J. Robb, Phys. Chem. A. 107, 11139 (2003).

- Boi04 L. Boilet, G. Buntinx, C. Lefumeux, O. Poizat, J. Photochem. Photobiol. 163, 529 (2004).
- Bon95 M. Bonn, M. J. P. Brugmans, A. W. Kleyn, R. A. van Santen, Chem. Phys. Lett. 233, 309 (1995).
- Bon96 M. Bonn, H. J. Bakker, A. W. Kleyn, R. A. van Santen, J. Phys. Chem. 100, 15301 (1996).
- Bon97 M. Bonn, H. J. Bakker, A. W. Kleyn, R. A. van Santen, Appl. Surf. Sci. 121/122, 80 (1997).
- Bon97b M. Bonn, R. A. van Santen, J. A. Lercher, A. W. Kleyn, H. J. Bakker, Chem. Phys. Lett. 278, 213 (1997).
- Bon98 M. Bonn et al., Catalysis Reviews - Science and Engineering 40, 127 (1998).
- Bou01 H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem. 4, 639 (2001).
- Boy92 R. W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic, Boston, 1992.
- Bra97 T. Brabec, F. Krausz, Phys. Rev. Lett. 78, 3282 (1997).
- Bro06 F. Brotzel, B. Kempf, T. Singer, H. Zipse, H. Mayr, Chem. Eur. J 13, 336 (2006).
- Bro77 R. G. Brown, J. Cosa Chem. Phys. Lett. 45, 429 (1977).
- Brod98 A. Brodeur, S. L. Chin, Phys. Rev. Lett. 80, 4406 (1998).
- Brod99 A. Brodeur, S.L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B 16, 637 (1999).
- Böc05 A. C. Böck, FII-Praktikum, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2005.
- Bun04 G. Buntinx, S. Foley, C. Lefumeux, V. Lokshin, O. Poizat, A. Samat Chem. Phys. Lett. 391, 33 (2004).
- Bun95 G. Buntinx, O. Poizat, N. Leygue, J. Phys. Chem., 99, 2343 (1995).
- Bun96 G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, J. Phys. Chem. 100, 19380 (1996).
- Bun99 G. Buntinx, O. Poizat, N. Leygue, J. Phys. Chem. 99, 2343 (1995).
- Bur92 A. I. Burshtein, A. A. Zharikov, N. V. Shokhirev, J. Chem. Phys. 96 (3), 1951 (1992).
- Bur99 L. Burel, M. Mostafavi, S. Murata, M. Tachiya, J. Phys. Chem. A 103, 5882 (1999).
- Cas00 Jr. E. W. Castner, D. Kennedy, R. J. Cave, J. Phys. Chem. A 104, 2869 (2000).
- Cas00b I. Casades, S. Constantine, D. Cardin, H. Garrcia, A. Gilbert, F. Marquez, Tetrahedron 56, 6951 (2000).
- Cat95 J. Catalan, J. C. Delvalle, F. Fabero, N. A. Garcia, Photochem. Photobiol. 61, 118 (1995).

- Cel97 P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, J. Am. Chem. Soc. 119, 10815 (1997).
- Cer03 G. Cerullo, S. De Silvestri, Rev. Sci. Instr. 74, 1 (2003).
- Cho94 P. T. Chou, M. L. Martinez, W. C. Cooper, C. P. Chang, Appl. Spectrosc. 48, 604 (1994).
- Cla00 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford UK, 2000.
- Cle03 E. L. Clennan in Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media, 9, Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 27
- Con90 K. A. Connors, Chemical Kinetics-The Study of Reaction Rates in Solution, VCH, Weinheim, 1990.
- Cor06 C. C. Corredor, Z.-L. Huang, K. D. Belfield, Adv. Mat. 18, 2910 (2006).
- Cor86 P. B. Corkum, C. Rolland, T. Srinivasan-Rao, Phys.Rev.Lett. 57, 2268 (1986).
- Cor89 P. B. Corkum, C. Rolland, IEEEJ.QuantumElectron. 25, 2634 (1989).
- Cos06 C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Chemical Physics 324, 40 (2006).
- Cos07 C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 129, 5870 (2007).
- Cou03 M. A. Coutant, J. R. Sachleben, P. K. Dutta, J. Phys. Chem. B 107, 11000 (2003).
- Coz98 F. L. Cozens, M. L. Cano, H. Garcia, N. P. Schepp, J. Am. Chem. Soc. 120, 5667 (1998).
- Cro04 R. A. Crowell, R. Lian, M. C. Sauer Jr., D. A. Oulianov, I. A. Shkrob, Chem. Phys. Lett. 383, 481 (2004).
- Cun03 C. S. Cundy, P. A. Cox, Chem. Rev. 103, 663 (2003).
- Dau00 J. Daub, T. Mrozek, A. Ajayaghosh, Mol. Crys. Liq. Crys. 344, 41 (2000).
- Dau84 J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, Angew. Chem. Int. Ed. 23, 960 (1984).
- Dau86 J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, Chem. Ber. 119, 2631 (1986).
- Dau89 J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, Angew. Chem. Int. Ed. 28, 1494 (1989).
- Dau90 J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, Adv. Mat. 2, 366 (1990).
- Dav87 F. S. Davis, G.A. Nemeth, D.M. Anjo, L.R. Makings, D.Gust, T.A. Moore, Rev. Sci. Instrum. 58, 1629 (1987).
- Deb29 P. Debye, Polar molecules. Chemical Catalogue Company, New York , 1929.

- DeJ03 J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, K. Duppen, J. H. van Esch, *J. Eur. Org. Chem.*, 1887 (2003).
- Dem96 A. Demeter, T. Bérces, L. Biczók, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossany, *J. Phys. Chem.* 100, 2001 (1996).
- Den02 Y. Dengand, R. M. Stratt, *J. Chem. Phys.* 117, 1735 (2002).
- Den95 A. A. Deniz, B. Li, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* 99, 12209 (1995).
- Dha94 L. Dhar, J. A. Rogers, K. A. Nelson, *Chem. Rev.* 94, 157 (1994).
- Dob03 A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernstring, *J. Chem. Phys.* 119, 988 (2003).
- Dre96 J. Dreyer, M. Lipson, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* 100, 15162 (1996).
- Dür90 H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Dux93 D. F. Duxbury, *Chem. Rev.* 93, 381 (1993).
- Dvo04 G. F. Dvorko, E. A. Ponomareva, M. E. Ponomarev, *J. Phys. Org. Chem.* 17, 825 (2004).
- Ebe87 L. Eberson, *Electron Transfer in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.
- Efr76 S. Efrima, Bixon, *Chem. Phys.* 13, 447 (1976).
- Ein05 A. Einstein, *Annalen der Physik*, 17, 549 (1905).
- Ell06 C. G. Elles, A. E. Jailaubekov, R. A. Crowell, S. E. Bradforth, *J. Chem. Phys.* 125, 044515 (2006).
- Els86 T. Elsaesser, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 128, 231 (1986).
- Els87 T. Elsaesser, B. Schmetszer, *Chem. Phys. Lett.* 140, 293 (1987).
- Eng70 R. Englmann, J. Jortner, *Mol. Phys.* 18, 145 (1970).
- Eng97 J. B. F. N. Engberts, *Pure Appl. Chem.* 69, 231 (1997).
- Ern91 N. P. Ernstring, T. J. Arthen-Engeland, *Phys. Chem.* 95, 5502 (1991).
- Ern94 N. P. Ernstring, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A* 105, 3443 (2001).
- Ern00 J. Ern, M. Petermann, T. Mrozek, J. Daub, K. Kuldova, C. Kryschi, *Chem. Phys.* 259, 331 (2000).
- Ern01 J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. J. Kryschi, *Phys. Chem. A* 105, 1741 (2001).
- Ern01b N. P. Ernstring, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, and V. Farztdinov *J. Phys. Chem. A* 105, 3443 (2001).

- Eyr35 H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1935).
- Fan03 X.-F. Fang, T. Kobayashi, Appl. Phys. B 77, 167 (2003).
- Fec03 C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, Science 301, 1698 (2003).
- Fer01 B. L. Feringa, Ed., Molecular Switches, WILEY-VCH, Weinheim, 2001.
- Fid04 H. Fidder, M. Rini, E. T. J. Nibbering, J. Am. Chem. Soc. 126, 3789 (2004).
- Fin08 B. P. Fingerhut, D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, Chem. Phys. 343, 329 (2008).
- Fla03 G. Flachenecker et al. , Phys. Chem. 5, 865 (2003).
- Fla04 G. Flachenecker, A. Materny, J. Chem. Phys. 120, 5674 (2004).
- Fla99 G. Flachenecker et al. , J. Phys. Chem. A 103, 3854 (1999).
- Fle76 G. R. Fleming, J. M. Morris, G. W. Robinson, J. Chem. Phys. 17, 91 (1976).
- För51 T. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.
- Fra93 V. François, F.A. Ilkov, S.L. Chin, Opt. Commun. 99, 241 (1993).
- Fuk52 K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952).
- Fuk82 K. Fukui, Science 218, 747 (1982).
- Für00 A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, F. Krausz, Appl. Phys. B 70, 37 (2000).
- Fur99 A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo J. Phys. Chem. B 103, 3120 (1999).
- Gae00 A. L. Gaeta, Phys. Rev. Lett. 84, 3582 (2000).
- Gal01 L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Imeshev, M. M. Fejer, J.-P. Meyn, Opt. Lett. 26, 614 (2001).
- Gar00 B. C. Garrett, Theor. Chem. Acc. 103, 200 2004 (2000).
- Gar02 H. Garcia, H. D. Roth, Chem. Rev. 102, 3947 (2002).
- Gar01 L. Garcia-Rio, J. R. Leis, J. A. Moreira, F. Norberto, J. Org. Chem. 66, 381 (2001).
- Gar06 M. Garavelli, Theor. Chem. Acc. 116, 87 (2006).
- Gat06 R. Gattass, L. Cerami, E. Mazur, Opt. Exp. 14, 5279 (2006).
- Gei77 M. W. Geiger, N. J. Turro, W. H. Waddel Photochem. Photobiol. 25, 15 (1977).
- Gen99 I. Gener, G. Buntinx, C. Bremard, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 1819 (1999).
- Gep04 D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle App. Phys. B 79, 987 (2004).
- Gep05 R. Gepshtein, P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, J. Phys. Chem. A 109, 9674 (2005).
- Gep06 D. Geppert. , R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol. A 180, 282 (2006).

- Gia02 J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc. 124, 8530 (2002).
- Gie89 Gierisch, S. Daub, J. Chem. Ber 122, 69 (1989).
- Gla05 V. Gladkikh, A. I. Burshtein, J. Phys. Chem. A 109, 4983 (2005).
- Gör95 H. Görner, C. Fischer, J. Daub, J. Photochem. Photobiol. A 85, 217 (1995).
- Gör97 H. Görner, C. Fischer, S. Gierisch, J. Daub, J. Phys. Chem. 97, 4110 (1993).
- Gos03 D. Goswami, Physics Reports 374, 385 (2003).
- Grä83 M. Grätzel (Editor), Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York, 1983.
- Gul97 D. M. Guldi, K.-D. Asmus, J. Am. Chem. Soc. 119, 5744 (1997).
- Gus06 D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, Chem. Commun., 1169 (2006).
- Hac03 M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, T. Buckup, M. Motzkus, M. Wildenhain, A. Gehner, Appl. Phys. B 76, 711 (2003).
- Ham70 L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 2nd Ed. McGraw-Hill, 1970.
- Ham97 P. Hamm, S. M. Ohline, W. Zinth, J. Chem. Phys. 106, 519 (1997).
- Han02 P.R. Hania, R. Telesca, L. N. Lucas, A. Pugzlys, J. van Esch, B.L. Feringa, J. G. Snijders, K. J. Duppen, Phys. Chem. A 106, 8498 (2002).
- Hän90 P. Hännigi, P. Talkner, M. Borkovec, Rev. Mod. Phys. 62, 251 (1990).
- Han91 C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, Chem. Rev. 91, 165 (1991).
- Har87 M. Harris, S.P. McManus, Nucleophilicity, American Chemical Society, Washington DC, 1987.
- Has03 S. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 4, 19 (2003).
- Hei93 H. Heitele, Angew. Chem. Int. Ed. 32, 359 (1993).
- Her75 M. L. Herz, J. Am. Chem. Soc. 97, 6777 (1975).
- Her86 D. J. Herschbach, nobel lecture, 1986.
- Hil94 J. W. Hilborn, E. MacKnight, J. A. Pincock, P. J. Wedge, J. Am. Chem. Soc. 116, 3337 (1994).
- Hof84 J. H. van't Hoff, in Etudes de Dynamique Chimiques (F. Muller), Amsterdam, 1884.
- Hol66 E. O. Holmes, J. Phys. Chem 70, 1037 (1966).
- Hom08 C. Homann, C. Schrieffer, P. Baum, and E. Riedle, Opt. Express (submitted).
- Hor80 P. Horowitz, W. Hill, The Art of Electronics, Cambridge University Press, 1980.

- Hor95 M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* 99, 17311 (1995).
- Hor99 M. L. Horng, K. Dahl, G. Jones II, M. Maroncelli, *Chem. Phys. Lett.* 315, 363 (1999).
- Hou73a K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4092 (1973).
- Hou73b K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4094 (1973).
- Hub01 R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* 194, 443 (2001).
- Hup90 D. Huppert, E. Pines, *J. Opt. Soc. Am. B* 7, 1545 (1990).
- Hus61 N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* 57, 557 (1961).
- Iac99 C. Iaconis, I. A. Walmsley, *IEEE J. Quantum Electron.* 35, 501 (1999).
- Ilk93 F. A. Ilkov, L.Sh. Ilkova, S.L.Chin, *Opt.Lett.* 18, 681 (1993).
- Iri00 M. Irie, *Photochromism: Memories and Switches*, Chemical Reviews American Chemical Society, 2000.
- Iri00a M. Irie, *Chem. Rev.* 100, 1685 (2000).
- Iri00b M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. J. Kato, *Am. Chem. Soc.* 122, 4871 (2000).
- Iwa98 S. Iwai, S. Murata, M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* 109, 5963 (1998).
- Iye06 S. S. Iyengar, *Theor. Chem. Acc.* 116, 326 (2006).
- Jar01 V. V. Jarikov, D. C. Neckers, *J. Org Chem* 66, 659 (2001).
- Jar01a V. V. Jarikov, D. C. Neckers, *Adv. Photochem.* 26, 1 (2001).
- Jia06 T. Q. Jia, H.X. Chen, M. Huang, F.L. Zhao, X. X. Li, S. Z. Xu, H. Y. Sun, D. H. Feng, C. B. Li, et al., *Phys. Rev. B* 73, 054105 (2006).
- Jim94 R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli, *Nature* 369, 471 (1994).
- Jor76 J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 64, 4860 (1976).
- Jor88 J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* 88, 167 (1988).
- Jor92 J. Jortner, M. Bixon, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys. Lett.* 197, 131 (1992).
- Kaf97 M. Kaftory, M. Botoshansky, J. Daub, C. Fischer, A. Bross, *Acta Cryst. C* 53, 1665 (1997).
- Kan03 V. P. Kandidov, O.G. Kosareva, I.S. Golubtsov, W. Liu, A. Becker, N. Akozbek, C.M. Bowden, S.L. Chin, *Appl. Phys. B* 77, 149 (2003).
- Kan88 T. J. Kang, M. A. Kahlow, D. Giser, S. Swallen, V. Nagarajan, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* 92, 6800 (1988).
- Kan90 T. J. Kang, W. Jarzeba, P. F. Barbara, T. Fonseca, *Chem. Phys.* 149, 81 (1990).

- Kar03 J. Karpiuk, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1078 (2003).
- Kar04 J. Karpiuk, J. Phys. Chem. A 108, 11183 (2004).
- Kar05 J. Karpiuk, Y. N. Svartsov, J. Nowacki, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 4070 (2005).
- Kar08 V. Karunakaran, M. Pfaffe, I. Ioffe, T. Senyushkina, S. A. Kovalenko, R. Mahrwald, V. Farztdinov, H. Sklenar, N. P. Ernsting, J. Phys. Chem. 112, 4294 (2008).
- Kar88 O. A. Karim, A. D. J. Haymet, M. J. Banet, J. D. Simon, J. Phys. Chem. 92, 3391 (1988).
- Kau96 W. Kautek, J. Krüger, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, F. Krausz, Appl. Phys. Lett. 69, 3146 (1996).
- Kaw00 S. Kawata, Y. Kawata, Chem. Rev. 100, 1777 (2000).
- Kec96 J. Keck, H. E. A. Kramer, H. Port, T. Hirsch, P. Fischer, G. Rytz, J. Phys. Chem. 100, 144468 (1996).
- Kim01 Y. Kim, J. R. Choi, M. Yoon, A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara J. Phys. Chem. B 105, 8513 (2001).
- Kin01 J. C. King, J. Z. Zhang, B. J. Schwartz, C. B. Harris, J. Chem. Phys. 99, 7595 (2001).
- Kle95 M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules VCH Publishers, New York, 1995.
- Kli98 V. I. Klimov and D. W. McBranch, Opt. Lett. 23, 277 (1998).
- Klo68 G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968).
- Kol08 F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, J. Phys. Chem. A 112, 210 (2008).
- Kov96 S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Ruthmann, Chem. Phys. Lett. 258, 445 (1996).
- Kov99 S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, Phys. Rev. A 59, 2369 (1999).
- Kov01 S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting J. Chem. Phys. 115, 3256 (2001).
- Kov03 S. A. Kovalenko, J. L. Pérez Lustres, N. P. Ernsting, W. Rettig, J. Phys. Chem. A 107, 10228 (2003).
- Koz03 I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle, Opt. Express 11, 3110 (2003).
- Koz05 I. Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle, J. Opt. Soc. Am. B 22, 1479 (2005).
- Kra40 H. A. Kramer, Physica 7, 284 (1949).

- Kri86 M. Krishnamurthy, S. J. Dogra, *Photochemistry* 32, 235 (1986).
- Kro08 P. Krok, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2008.
- Kum04 M. Kumbhakar, S. Nath, T. Mukherjee, H. Pala, 120, 2824 (2004).
- Kus05 O. Kushnir, *Molecular Switches Based on Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism*, Universität Regensburg, 2005.
- Lae88 F. Laermer, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 148, 110 (1988).
- Lar02 J. Larsen, D. Madsen, J.-A. Poulsen, T. D. Poulsen, S. R. Keiding, J. Thøgersen, J. *Chem. Phys.* 116, 7997 (2002).
- Lei05 P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* 109, 5965 (2005).
- Len94 K. Lenz, M. Pfeiffer, A. Lau and T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 229, 340 (1994).
- Len98 M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4076 (1998).
- Len99 M. Lenzner, *Int. J. Mod. Phys. B* 13, 1559 (1999).
- Leu84 D. L. Leussing, M. Emly, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 443 (1984).
- Lev59 V. G. Levich, R. R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR.* 124, 123 (1959).
- Lew16 G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1916).
- Lip55 E. Z. Lippert, *Naturforsch. A* 10, 541 (1955).
- Lip96 M. Lipson, A. A. Deniz, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* 100, 3580 (1998).
- Lip96b M. Lipson, A. A. Deniz, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 2992 (1996).
- Lip98 M. Lipson, A. A. Deniz, K. S. Peters, *Chem. Phys. Lett.* 288, 781 (1998).
- Liu03 J.-Y. Liu, W.-H. Fan, K.-L. Han, W.-Q. Deng, D.-L. Xu, N.-Q. Lou, *J. Phys. Chem. A* 107, 1057 (2003).
- Liu95 X. Liu, Y. Mao, S. A. Ruetten, J. K. Thomas, *Solar Energy Materials Solar Cells* 38, 199 (1995).
- Liu99 D. R. Liu, P. G. Schulz, *Angew. Chem.* 111, 36 (1999).
- Loc03 S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107, 10580 (2003).
- Loc04 S. Lochbrunner, K. Stock, E. Riedle, *J. Mol. Struct.* 700, 13 (2004).
- Lon02 C. H. Londergan, J. C. Salsman, S. Ronco, L. M. Dolkas, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6236 (2002).
- Loo03 R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 14126 (2003).
- Lor02 M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karoleczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Appl. Phys. B* 74, 19 (2002).

- Luc02 R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 91 (2002).
- Ma02 D. Ma, F. Liang, L. Wang, S. T. Lee, L. S. Hung, *Chem. Phys. Lett.* 358, 24 (2002).
- Mag74 M. D. Magee, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions II* 70, 929 (1974).
- Mal07 S. Malkmus, F. O. Koller, S. Draxler, T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Brust, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Advanced Functional Materials* 17, 3657 (2007).
- Man84 L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Phys. Chem* 88, 3516 (1984).
- Man86 J. T. Manassah, M. A. Mustafa, R. R. Alfano, *IEEE J. Quant. Elect. QE*, 197 (1986).
- Man95 J. Manz, L. Wöste, *Femtosecond Chemistry volume I + II*, Weinheim, VCH, 1995.
- Mar06 P. Marek, T. S. Balaban, *Nachrichten aus der Chemie*, 54, 1072 (2006).
- Mar56 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24, 966 (1956).
- Mar64 R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15, 155 (1964).
- Mar75 J. H. Marburger, *Proq. Quant. Electr.* 4, 35 (1975).
- Mar85 R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
- Mar87 M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 86, 6221 (1987).
- Mar89 M. Maroncelli, J. Macinnis, G. R. Fleming, *Science* 243, 1674 (1989).
- Mar93 M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* 57, 2 (1993).
- Mat02 N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Kikuzawa, T. Okada, *J. Phys. Chem. A* 106, 12191 (2002).
- Mat02a N. Matsunaga, D. W. Rogers, A. A. Zavitsas, *J. Org. Chem* 68, 3158 (2003).
- Mat04 K. Matsuda, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C* 5, 169 (2004).
- Mat88 N. Mataga, T. Asahi, Y. Kanda, T. Okada, T. Kakitani, *Chem. Phys.* 127, 239 (1988).
- Mau06 F. Maurel, J. Aubard, P. Millie, J.P. Dognon, M. Rajzmann, R. Guglielmetti, A. Samat, *J. Phys. Chem.* 110, 4759 (2006).
- May01 H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9500 (2001).
- May02 H. Mayr, S. Minegishi, *Angew. Chem.* 114, 4674 (2002).
- May03 H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* 36, 66 (2003).
- May05 H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* 77, 1807 (2005).
- May94 H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33, 938 (1994).
- Maz70 Y. T. Mazurenko, N. G. Bakshiev, *Opt. Spectrosc.* 28, 490 (1970).

- McC88 R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, J. Am. Chem. Soc 110, 6913 (1989).
- McC89 R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, J. Am. Chem. Soc. 111, 3966 (1989).
- McC91 R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, J. Am. Chem. Soc. 113, 1009 (1991).
- McR57 E. G. McRae, J. Phys. Chem. 61, 562 (1957).
- Meg06 U. Megerle, Diplomarbeit, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2006.
- Mik08 J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester, Science 319, 183 (2008).
- Mil84 J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Gloss, J. Am. Chem. Soc. 106, 3047 (1984).
- Mil94 R. M. Miller, K. G. Spears, J. H. Gong, M. Wach J. Phys. Chem. 98, 1376 (1994).
- Min01 S. Mintova, T. Bein, Microp. Mesop. Mat. 50, 159 (2001).
- Min05 S. Minegishi, R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. 127, 2641 (2005).
- Mor02 I. Morino, M. Wakasa, H. Hayashi, Mol. Phys. 100, 1283 (2002).
- Mor03 A. Morandeira, A. Fürstenberg, J.-C. Gummy, E. Vauthey, J. Phys. Chem. A 107, 5375 (2003).
- Mos96 M. Mosquera, J. C. Penedo, M. C. Rios-Rodrigues, F. R. J. Rodriguez-Prieto, J. Phys. Chem. 100, 5398 (1996).
- Mro01a T. Mrozek, J. Daub, A. Ajayaghosh, in: Molecular Switches, B.L. Feringa, Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- Mro01b T. Mrozek, H. Görner, J. Daub, Chem. Eur. J. 7, 1028 (2001).
- Mro99 T. Mrozek, H. Görner, J. Daub, Chem. Comm., 1487 (1999).
- Muk95 S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, Oxford University Press, NewYork, 1995.
- Mur95 S. Murata, S. Y. Matsuzaki, M. Tachiya, J. Phys. Chem. 99, 5354 (1995).
- Mur96 S. Murata, M. Tachiya, J. Phys. Chem. 100, 4064 (1996).
- Nad00 S. Nad, H. Pal, J. Phys. Chem. A 104, 673 (2000).
- Nad02 S. Nad, H. Pal, J. Chem. Phys. 116, 1658 (2002).
- Nad87 W. Nadler, R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 86, 3906 (1986).

- Nag02 C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, K. Midorikawa, *Appl. Opt.* 41, 3735 (2002).
- Nag02 Y. Nagasawa, Y. Ando, D. Kataoka, H. Matsuda, H. Miyasaka, T. Okada, *J. Phys. Chem. A* 106, 2024 (2002).
- Nat06 V. Nathan, *Phys. Stat. Sol.* 153, 347 (2006).
- Nei00 M. A. O'Neill, F. L. Cozens, N. P. Schepp *J. Am. Chem. Soc.* 122, 6017 (2000).
- Neu00 F. V. R. Neuwhal, L. Bussotti, P. Foggi, In *Res. Adv. Photochem. Photobiol* 1, Global Research Network: Trivandrum, India, 77 (2000).
- Ngu03 N. T. Nguyen, A. Saliminia, W. Liu, S. L. Chin, R. Vallée, *Opt. Lett.* 28, 1591 (2003).
- Nog05 H. Noguchi et al. , *J. Phys. Chem. B* 109, 17217 (2005).
- Nor54 R. G. W. Norrish, G. Porter, *Discuss. Faraday Soc.* 17, 40 (1954).
- Nor56 R. G. W. Norrish, B. A. Trush, *Quart. Rev.* 10, 149 (1956).
- Ofi03 A. R. Ofial, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, R. Lucius, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10906 (2003).
- Ond03 K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, K. Domen, A. Wada, *J. Phys. Chem. B* 107, 11391 (2003).
- Ons35 L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1485 (1935).
- Onu87 J. N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* 86, 3925 (1987).
- Ore91 B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* 354, 737 (1991).
- Pal85 E. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, Boston, 1985.
- Pan02 E. Pandurski, T. Fiebig, *Chem. Phys. Lett.* 357, 272 (2002).
- Par89 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* 245, 843 (1989).
- Pat95 M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1222 (1995).
- Pat97 M. Patz, S. Fukuzumi, *J. Phys. Org. Chem.* 10, 129 (1997).
- Pau28 L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* 14, 359 (1928).
- Pea63 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533 (1963).
- Pea97 R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- Per05 J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche, N. P. Ernsting, *Ang. Chem. Int. Ed.* 44, 5635 (2005).
- Per07 J. L. Pérez-Lustres, F. Rodriguez-Prieto, M. Mosquera, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko *J. Am. Chem. Soc.* 129, 5408 (2007).

- Pet05 K. S. Peters, S. Gasparrani, L. R. Heeb, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13039 (2005).
- Pet07a K. S. Peters, *Chem. Rev.* 107, 859 (2007).
- Pet07b K. S. Peters, *Acc. Chem. Res.* 40, 1 (2007).
- Pet94 K. S. Peters, B. Li, *J. Phys. Chem.* 98, 401 (1994).
- Pin97 J. A. Pincock, *Acc. Chem. Res.* 30, 43 (1997).
- Poi04 E. Poizat, E. Bardez, G. Buntinx, V. Alain, *J. Chem. Phys.* A108, 1873 (2004).
- Pol05 E. Pollack, P. Talkner, *CHAOS* 15, 026116 1 (2005).
- Pol07 D. Polli, L. Lüer, G. Cerullo, *Rev. Sci. Instr.* 78, 103108 (2007).
- Pöl92 F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Füscher, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* 198, 645 (1992).
- Por89 G. B. Della Porta, *Magia naturalis*, 1589.
- Pot88 C. A. S. Potter, R. G. Brown, *Chem. Phys. Lett.* 153, 7 (1988).
- Pro85 A. Pross, *Acc. Chem. Res.* 18, 212 (1985).
- Pur00 P. Purkayastha, N. Chattopadhyay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 203 (2000).
- Qia93 J. Qian, S. L. Schultz, G. R. Bradburn, J. M. Jean, *J. Phys. Chem.* 97, 10638 (1993).
- Raf94 D. Raftery, E. Gooding, A. Romanovsky, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* 101, 8572 (1994).
- Ray02 F. M. Raymo, *Adv. Mater.* 14, 401 (2002).
- Ray03 M. Raytchev, E. Pandurski, I. Buchvarov, C. Modrakowski, T. J. Fiebig, *J. Phys. Chem. A* 107, 4592 (2003).
- Ray05 F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* 34, 327 (2005).
- Ree95 M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas, D. K. Negus, *J. Opt. Soc. Am. B* 12, 2229 (1995).
- Rei88 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988.
- Rei94 C. Reichardt, *Chem. Rev.* 94, 2319 (1994).
- Rie00 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B* 71, 457 (2000).
- Rin02 M. Rini, A. Kummrow, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Faraday. Discuss.* 122, 27 (2002).
- Rin03 M. Rini, A. K. Holm, E. T. J. Nibbering, and H. Fidder, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3028 (2003).

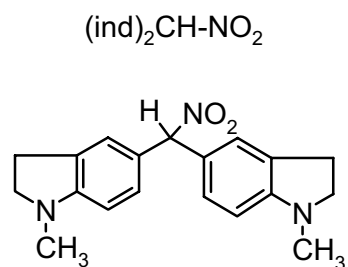
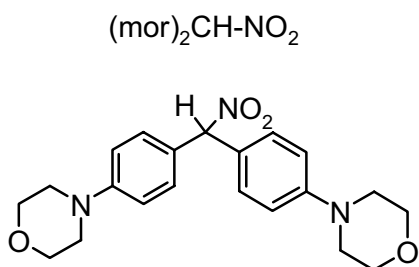
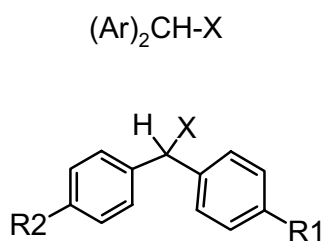
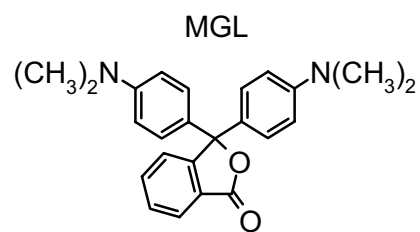
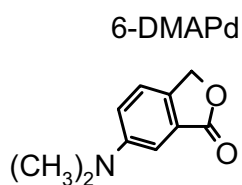
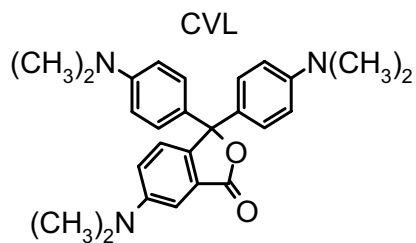
- Rob00 M. A. Robb, M. J. Bearpark, P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 344, 31 (2000).
- Rot05 S. Roth, Diplomarbeit, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2005.
- Rur02 K. Rurack, K. Hoffmann, W. Al-Soufi, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. B* 106, 9744 (2002).
- Rut98 J. Ruthmann, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, D. Ouw, *J. Chem. Phys.* 109, 5466 (1998).
- Sal04 N. Saleh, J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem. A* 108, 7139 (2004).
- Sal68a L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 543 (1968).
- Sal68b L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 553 (1968).
- Sat04 H. Satzger, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2004.
- Sca99 J. C. Scaiano, H. García, *Acc. Chem. Res.* 32, 783 (1999).
- Scha01 C. B. Schaffer, A. Brodeur, J. F. Garca, E. Mazur, *Opt. Lett.* 26, 93 (2001).
- Schr06 C. Schrieffer, S. Lochbrunner, M. Optiz, E. Riedle, *Opt. Lett.* 31, 543 (2006).
- Schr08 C. Schrieffer, S. Lochbrunner, E. Riedle, D. J. Nesbitt, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 013107 (2008).
- Schr08a C. Schrieffer, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, 2008.
- Schr08b C. Schrieffer, M. Barbatti, K. Stock, A. J. A. Aquino, D. Tunega, S. Lochbrunner, E. Riedle, R. de Vivie-Riedle, H. Lischka, *Chem. Phys.* 347, 446 (2008).
- Schu02 G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microp. Mesop. Mat.* 51, 91 (2002).
- See97 M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8, 449 (1997).
- Sei97 M. Seibold, M. Handschuh, H. Port, H. C. Wolf, *J. Lumin.* 72, 454 (1997).
- Sen93 R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* 98, 6291 (1993).
- Sha81 S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3692 (1981).
- She75 Y. R. Shen, *Proq. Quant. Electr.* 4, 1 (1975).
- Shi78 T. Shida, Y. Nosaka, T. Kato, *J. Phys. Chem.* 82, 695 (1978).
- Shv05 M. Y. Shverdin, D. R. Walker, D. D. Yavuz, G. Y. Yin, S. E. Harris, *Phys. Rev. Lett.* 94, 033904 (2005).
- Sie67 W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 46, 440 (1967).
- Sie86 A. E. Siegmann, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, California 1986.

- Sie67 W. Siebrand, J. Chem. Phys 46, 440 (1967).
- Sjö00 M. Sjödin, S. Styring, B. Åkermarck, L. Sun, L. Hammarström, J. Am. Chem. Soc. 122, 3932 (2000).
- Smi01 M. B. Smith, J. March, March's Advanced Organic Chemistry. Reactions Mechanisms and Structure, Wiley, New York, 2001.
- Son02 D. H. Son, P. Kambhampati, T. W. Kee, P. F. J. Barbara, J. Phys. Chem. A 106, 4591 (2002).
- Spe86 K. G. Spears, T. H. Gray, D. Huang, J. Phys. Chem. 90, 779 (1986).
- Spr07 D. B. Spry, A. Goun, M. D. Fayer, J. Phys. Chem. A 111, 230 (2007).
- Spr95 H. Spreitzer, J. Daub, Liebigs Ann. Chem., 1637 (1995).
- Spr96 H. Spreitzer, J. Daub, Chem. Eur. J. 2, 1150 (1996).
- Sri03 R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C-Y. Ruan, A.H. Zewail, Helv. Chim. Acta. 86, 1763 (2003).
- Ste00 J. Stetter, F. Lieb, Angew. Chemie 112, 1792 (2000).
- Str86 D. Strickland, P. Maine, G. Mourou, J. Opt. Soc. Am. A. 3, 97 (1986).
- Str96 R. M. Stratt, M. Maroncelli, J. Phys. Chem. 100, 12981 (1996).
- Stu95 B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, Phys. Rev. Lett. 74, 2248 (1995).
- Stu96 B. C. Stuart, J. Opt. Soc. Am. B 13, 459 (1996).
- Sum86 H. Sumi, R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 84, 4894 (1986).
- Sun05 S. Sun, N. S. Sariciftci_CRC, Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices, Boca Raton, FL, 2005.
- Sun07 D. Sun, J. Fang, G. Yu, F. Ma, J. Mol. Struct. Theo. Chem. 806, 105 (2007).
- Sva06 Y. N. Svartsov, Dissertation, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw Poland, 2006.
- Syt94 A. Sytnik, M. Kasha, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 91, 8627 (1994).
- Tak93 S. Takeuchi, T. Tahara, Chem. Phys. Lett. 326, 430 (2000).
- Tam06 H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, J. Chem. Phys. 125, 034307 (2006).
- Tam06b H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, J. Chem. Phys 124, 084313 (2006).
- Tam96 N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu, M. Irie, J. Phys. Chem. 100, 4689 (1996).
- Tho01 C. L. Thomsen, D. Madsen, J. Aa. Poulsen, J. Thøgersen, S. J. Knak Jensen, S. R. Keiding, J. Chem. Phys. 115, 9361 (2001).
- Tia04 H. Tian, S. Yang, Chem. Soc. Rev. 33, 85 (2004).

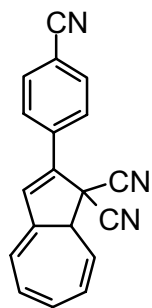
- Tis05 A. A. Tishkov, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 142 (2005).
- Tom91a K. Tominaga, G.C. Walker, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* 95, 10475 (1991).
- Tom91b K. Tominaga, G. C. Walker, T. J. Kang, P. F. Barbara, T. Fonseca, *J. Phys. Chem.* 95, 10485 (1991).
- Tos05 L. Tosheva, V. P. Valtchev, V. P. *Chem. Mater.* 17, 2494 (2005).
- Tre97 R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 3277 (1997).
- Tur91 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, 1991
- Tur00 N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 33, 637 (2000).
- Tur02 N. J. Turro, S. Jockusch, X.-G. Lei, *J. Org. Chem.* 67, 5779 (2002).
- Tza03 P. Tzankov, T. Fiebig, I. Buchvarov, *App. Phys. Lett.* 82, 517 (2003).
- Uch90 K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 1311 (1990).
- Ued95 M. Ueda, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* 5, 1007 (1995).
- Upp00 S. Uppili, K. J. Thomas, E. M. Crompton, V. Ramamurthy, *Langmuir* 16, 265 (2000).
- Viv03 R. de Vivie-Riedle, V. De Waele, L. Kurtz, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107, 10591 (2003).
- Viv07 R. de Vivie-Riedle, U. Troppmann, *Chem. Rev.* 107, 5082 (2007).
- Vot96 G. A. Voth, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* 100, 13034 (1996).
- Wak00 M. Wakasa, H. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* 327, 343 (2000).
- Wal92 G. C. Walker, E. Åkesson, A. E. Johnson, N. E. Levinger, P. F. J. Barbara, *J. Phys. Chem.* 96, 3728 (1992).
- Wan03 D. S. Wang, *Bull. Mater. Sci.* 26, 159 (2003).
- Wig38 E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34, 29 (1938).
- Wil97 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22, 1494 (1997).
- Win54 S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2597 (1954).
- Wöh98 D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH Weinheim, Berlin, New York, 1998.
- Woo83 G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dörr, *Chem. Phys.* 77, 213 (1983).
- Yok00 Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* 100, 1717 (2000).

- Yos93 K. Yoshihara, A. Yartsev, Y. Nagasawa, H. Kandori, A. Douhal, K. Kemnitz, *Pure & Appl. Chem.* 65, 1671 (1993).
- Yos95 K. Yoshihara, Tominaga K. Nagasawa, Y. Bull. Chem. Soc. Jap. 68, 696 (1995).
- Zew96 A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 100, 12701 (1996).
- Zew00 A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104, 5660 (2000).
- Zhe03 A. Zheltikov, *Appl. Phys. B* 77, 143 (2003).
- Zhu93 J. Zhu, R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* 98, 5679 (1993).
- Zus80 L. D. Zusman, *Chem. Phys.* 49, 295 (1980).
- Zwa85 G. van der Zwan, J. T. Heynes, *J. Phys. Chem.* 89, 4181 (1985).

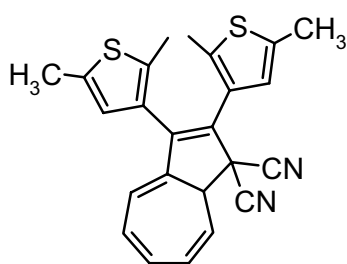
Überblick der untersuchten Moleküle



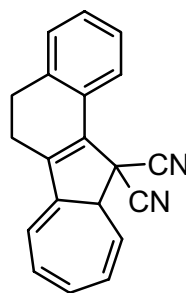
CN-DHA



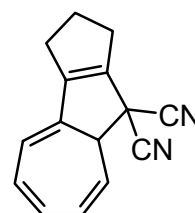
DTE-DHA



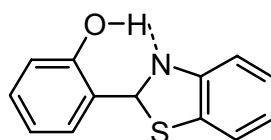
DHN-DHA



CP-DHA



HBT



Einige Lösungsmittel und ihre (makroskopischen) Eigenschaften:

Lösungsmittel (Abkürzung)	Summenformel	Permittivität 20°C	Dipol- moment [Debye]	Viskosität 25°C [cp]	Brechungsindex 25 °C (589 nm)
Cyclohexan (CH)	C_6H_{12}	2,0	0	0,89	1,42
Methylcyclohexan (MCH)	$C_6H_{11}CH_3$	2,0	0	0,68	1,42
Benzol	C_6H_6	2,3	0	0,60	1,50
Toluol	$C_6H_5CH_3$	2,4	0,3	0,56	1,49
Ethylacetat (EA)	$C_2H_5OC(O)CH_3$	6,0	1,8	0,42	1,37
Tetrahydrofuran (THF)	C_4H_8O	7,6	1,8	0,46	1,41
Dichlormethan (DCM)	CH_2Cl_2	8,9	1,6	0,41	1,42
Aceton	CH_3COCH_3	21,0	2,9	0,31	1,36
Benzonitril (BZCN)	C_6H_5CN	25,9	4,2	1,27	1,53
Acetonitril (MeCN)	CH_3CN	37,5	3,9	0,37	1,34
Dimethylsulfoxid (DMSO)	$(CH_3)_2OS$	47,2	4,0	1,99	1,48
Propylencarbonat (PC)	$C_4H_6O_3$	66,1	4,9	2,5	1,42
Wasser	H_2O	80,1	1,8	1,00	1,33
Methanol (MeOH)	CH_3OH	32,6	1,7	0,54	1,33
Ethanol (EtOH)	CH_3CH_2OH	25,3	1,7	1,07	1,36
Propanol (ProOH)	$CH_3(CH_2)_2OH$	20,1	1,7	1,95	1,38

Anhang A: Generation und Charakteristika von Superkontinua

Die folgenden Untersuchungen bzw. Justageanleitungen zur Generation und Applikation von Superkontinua beziehen sich auf eine optische Anordnung wie sie in Abbildung 2 im Kapitel 2.1 dargestellt ist. Die Spektren wurden teils (I und II) mit einem Faser-Optik Spektrometer des Typs „USB-2000-UV-Vis“, Ocean Optics Inc., (Gitter 600L / mm mit Blaze bei 300 nm, UV-Vis Glasfaser mit 200 μ m Kerndurchmesser) aufgenommen (für II erfolgte die Einkopplung im Breitbandaufbau vor dem Monochromator), teils direkt mit dem Femtosekunden-Breitbandspektrometer (III).

I) Abhängigkeit der Anti-Stokes Verbreiterung von der Multiphotonenanregung:

Bei Kontinuums-generation in Materialien mit unterschiedlicher Bandlücke E_b wächst die Anti-Stokes Verbreiterung $\Delta\nu_+$ mit steigender Bandlücke des Mediums an (Abb. A1) [Brod98, Brod99]. Wird das Kontinuum nicht mit Laserpulsen des verstärkten Ti:Sa Lasers bei 772 nm (pink), sondern mit Frequenz verdoppelten Pulsen bei 386 nm (violett) erzeugt, so ist die kurzwellige Verbreiterung relativ zur generierenden Photonenenergie stark vermindert. Ausschlaggebend für die spektrale Abdeckung zu kurzen Wellenlängen hin ist das Verhältnis Bandlücke zu Photonenenergie (Abb. A2), also der Grad der Multiphotonenanregung, was sich in einem stufenförmigen Anstieg der Funktion $\Delta\nu_+(E_b / h\nu_0)$ manifestiert.

Die Kontinua wurden bei einer Brennweite von 50 (a) bzw. 100 mm (b-d) erzeugt. Die numerische Apertur betrug $\sim 0,03$. Um für b-d vergleichbare Bedingungen zu garantieren wurde die Blendengröße konstant gehalten, die Energie mit dem variablen Graufilter jeweils auf einen Wert knapp über die Schwelle zur Selbstfokussierung eingestellt und die Position des Substrats relativ zur Strahltaille auf die Anti-Stokes Verbreiterung hin optimiert. Die optische Achse des BBO-Kristalls (b) wurde parallel zur Polarisierung der Laserpulse eingestellt um Frequenzverdopplung zu verhindern. Die Fundamentale bei 772 nm wurde mit einem Calflex X (a) bzw. einem BG 40 Filter (b-d), die bei 386 nm mit einer Lösung von Coumarin 102 (optische Dichte bei 386 nm = 3) in einer Standküvette vermindert.

Zur Bestimmung der Anti-Stokes Verbreiterung $\Delta\nu_+$ wurde das 10 % Niveau des Intensitätsmaximum des Kontinuums im UV-Vis gewählt.

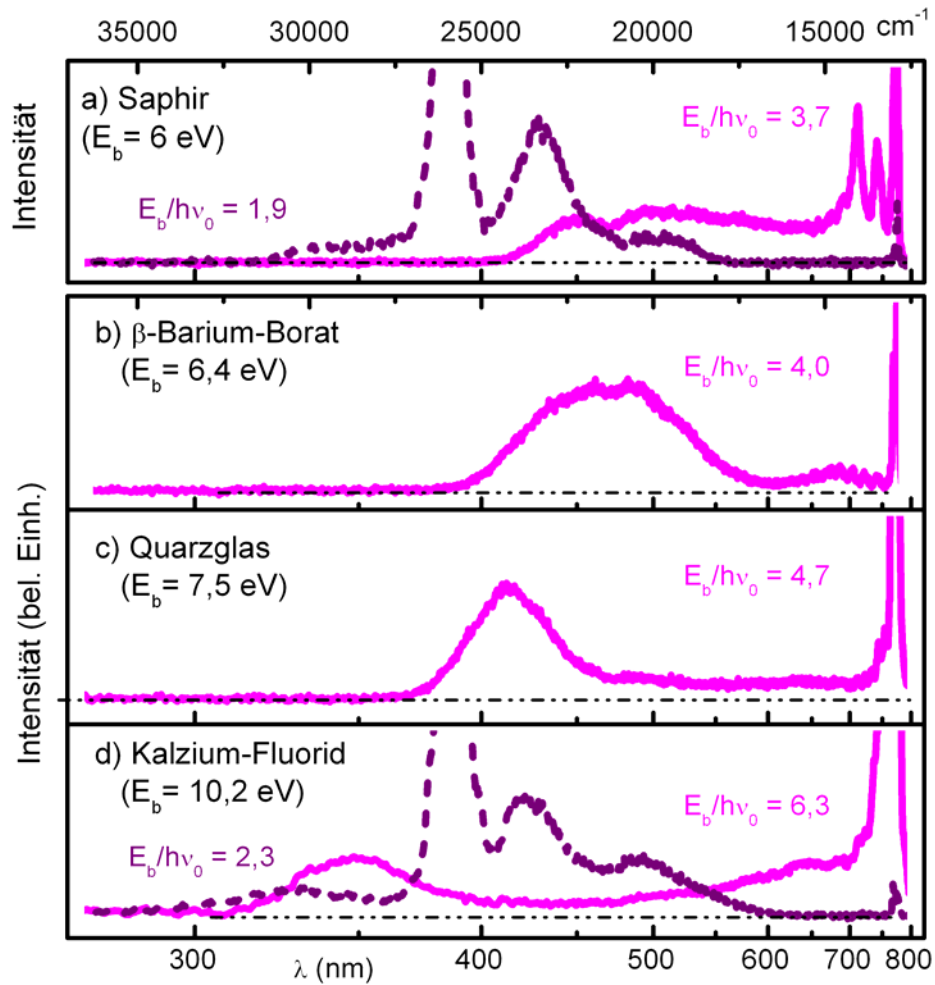


Abb. A1: Kontinua in Medien unterschiedlicher Bandlücke (E_b) mit $h\nu_0$ 1,6 eV (pink) beziehungsweise 3,2 eV (lila).

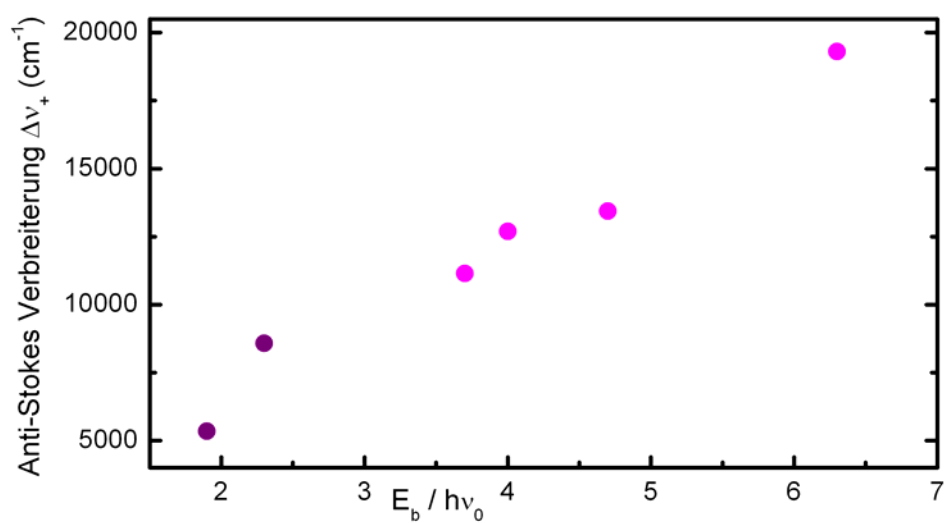


Abb. A2: Anti-Stokes Verbreiterung $\Delta\nu_+$ in Abhängigkeit der Multiphotonanregung.

II) zur stabilen Erzeugung optimierter Superkontinua:

Bei der Erzeugung von Superkontinua in Materialien, die eine hohe Schwellenintensität zur Selbstfokussierung erfordern, das heißt einen geringen nichtlinearen Brechungsindex n_2 besitzen, wird nahe an der Schwelle zum optischen Durchbruch gearbeitet. Um diesen mit den damit einhergehenden Instabilitäten und möglichen Oberflächen- beziehungsweise Volumenschäden zu verhindern, müssen die zu Grunde liegenden Mechanismen, die vom Laser-Feld induzierte Avalanche Ionisation und die Multiphoton-Anregung, kontrolliert werden. Gleichzeitig kann so auch das Potential der Kontinuums-generation maximal ausgeschöpft werden und die höchste Effizienz bezüglich Anti-Stokes Verbreiterung und Intensität erzielt werden.

In der Praxis gilt es

- (1) auf der Oberfläche mit ausreichend großem Strahlquerschnitt zu arbeiten und somit die Intensität unter die (relativ zum Volumen wesentlich geringere) Zerstörschwelle zu reduzieren.
- (2) im Volumen die Schwellenintensität der Multiphoton-Anregung erst über Selbstfokussierung zu erreichen, so dass sich ein Filament und das Kontinuum ausbilden können
- (3) generell bei minimiertem Energiefluss aber ausreichender Intensität zu arbeiten, um die Avalanche Ionisation bereits im Substrat vorhandener freier Elektronen zu minimieren.

Die entsprechenden experimentellen Parameter sind

- (1) die Position des Substrats relativ zur Strahltaille (siehe Abb. A3)
- (2) die Größe der Strahltaille, einstellbar über die Blendengröße (siehe Abb. A4)
- (3) Energie und Länge der fundamentalen Pulse, einstellbar über einen variablen Filter und den Kompressor des CPA's (siehe Abb. A5)

Bei den Untersuchungen zu den entsprechenden Korrelationen wurde darauf geachtet jeweils nur einen Parameter zu ändern und so möglichst eindeutige Zuordnungen zu erhalten. Da das CaF_2 -Substrat bewegt werden muss um akkumulative Schäden zu verhindern, kann die Beschädigung per Einzelschuss nicht ohne weiteres verfolgt werden. Wird nahe an der Oberfläche fokussiert und / oder mit zu hohen Energien gearbeitet,⁶ so manifestiert sich nach einigen Stunden die Beschädigung des Substrats als kreisförmige, feine Spur in der Oberfläche, die sich bei andauerndem Betrieb in das Material „frisst“.

Abb. A3: a) Intensitätsverteilung entlang der Ausbreitungsrichtung am geometrischen Fokus des fundamentalen Laserpulses. Für die Messreihe b) / c) wird die Schwellenintensität zur Selbstfokussierung ungefähr am Maximum erreicht, d.h. diese setzt nur ein, wenn die Strahltaile z_0 im Substrat liegt. Die Position der CaF_2 -Mitte wird relativ zu z_0 angegeben; für $z = -2$ liegt also die Rückseite der 4 mm dicken Scheibe im Maximum.

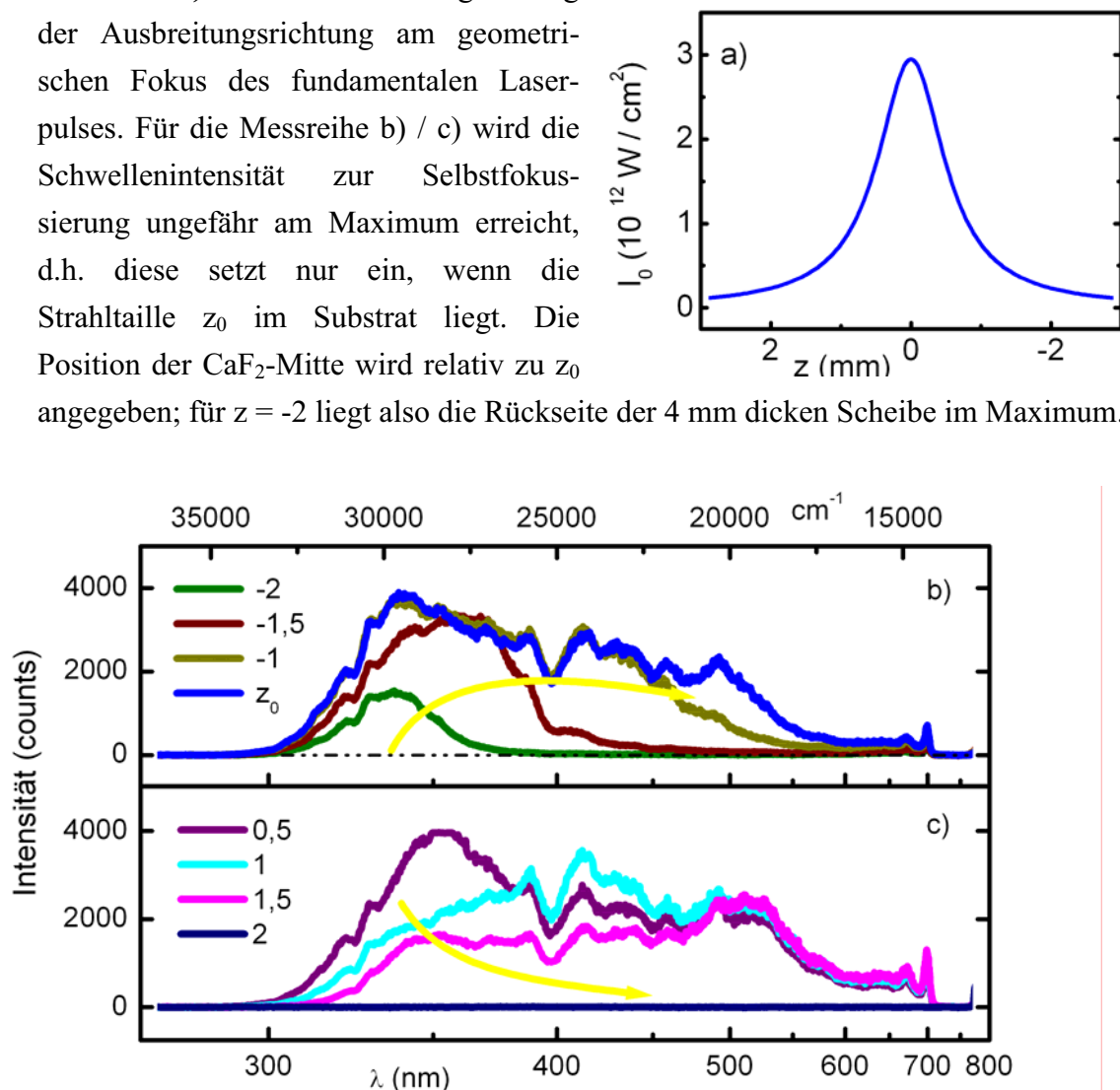


Abb. A3: Kontinuums-generation in Abhängigkeit von der Position der fundamentalen Strahltaile relativ zum Substrat. Superkontinua erzeugt in der in Strahlrichtung gesehen **b)** hinteren bzw. **c)** vorderen Hälfte des Substrats. Die Anti-Stokes Verbreiterung und Gesamtintensität der Spektren nimmt bei Generation nahe an der Oberfläche ($<0,5$ mm) deutlich ab und bricht auf der Oberfläche praktisch zusammen. Dies kann zumindest zur Vorderseite hin nicht durch den Mangel an Wechselwirkungsstrecke im Substrat erklärt werden (die maximale Anti-Stokes Verbreiterung erfordert typischerweise $250 \mu\text{m}$ Wechselwirkungslänge [Brod99]). Eine Erklärung für dieses Phänomen kann im effizienten Energieübertrag vom fundamentalen Laserpuls auf die Substratoberfläche per Multiphoton-Anregung und Avalanche Ionisation gesehen werden.

Für die folgenden Korrelationen wurde die Position des geometrischen Fokus in der Mitte des Substrats belassen. Der Durchmesser der Blende war bisher 4 mm.

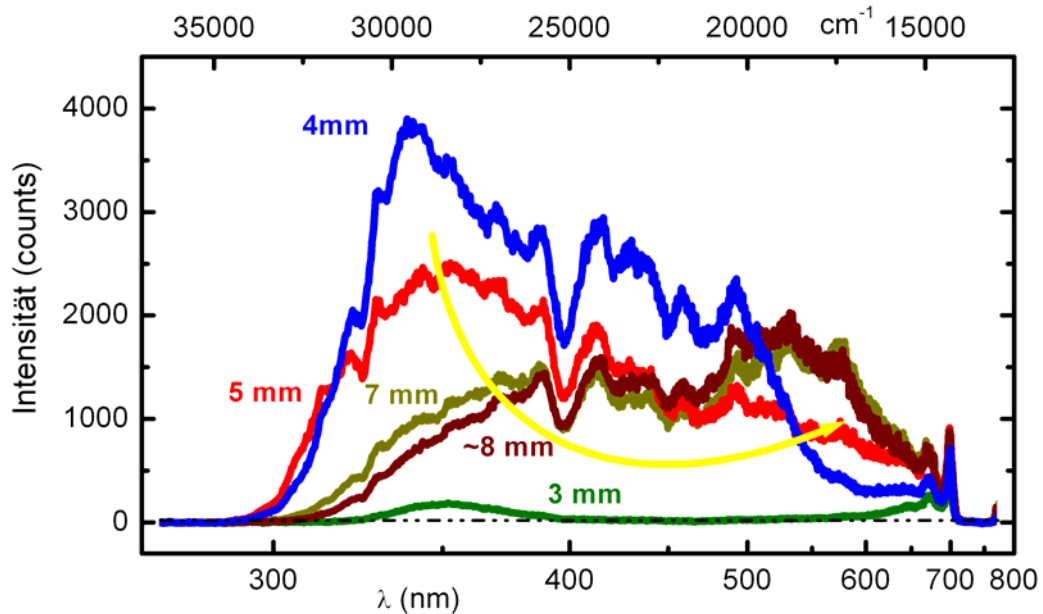


Abb. A4: Kontinuums-generation in Abhängigkeit vom Durchmesser der Irisblende. Durch Öffnen der Blende wird sowohl die Energie als auch die numerische Apertur erhöht, beides Faktoren, die die Intensität im Substrat verstärken. Bei einem Durchmesser von 3 mm (grün) wird gerade die Schwelle zur Selbstfokussierung erreicht. Die Anti-Stokes Verbreiterung und Gesamtintensität des Spektrums wird (entgegen der Intuition) vermindert, wenn die Blende über einen Durchmesser von 4 mm geöffnet wird und somit die Intensität weiter erhöht wird. Dies kann im Sinne der freien Elektronentheorie erklärt werden: durch die verkürzte Rayleighlänge und die höhere Energie wird die zur Multiphoton-Anregung notwendige Intensität früher erreicht; die Bedingungen zum Ausbilden des Filaments sind ungünstiger. Die mit der Selbstfokussierung konkurrierende Multiphoton-Anregung (und Avalanche Ionisation) setzt früher ein, so dass die über Selbstfokussierung zu erreichende Maximalintensität, die für die Selbstphasenmodulation zur Verfügung steht, reduziert wird.

Ausgehend vom Superkontinuum, das bei einer Blendengröße von 5 mm in der Mitte des Substrats erzeugt wird (rotes Spektrum in Abb. A4 und A5) und über einen weiten Abfragebereich ein ausgeglichenes Maß an Photonen zur Verfügung stellt, wird im letzten Schritt der Justage die Energie und somit die Belastung des CaF_2 -Substrats durch Avalanche Ionisation minimiert (Abb. A5). Das resultierende Superkontinuum ist bei entsprechender Stabilität der CPA-Laserquelle im Dauerbetrieb stabil.

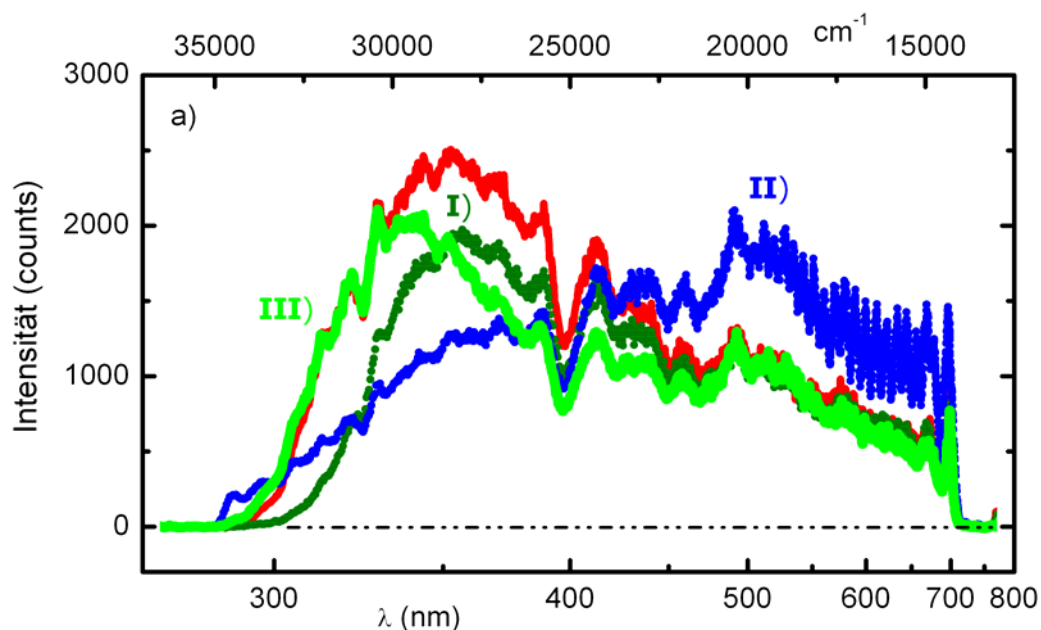
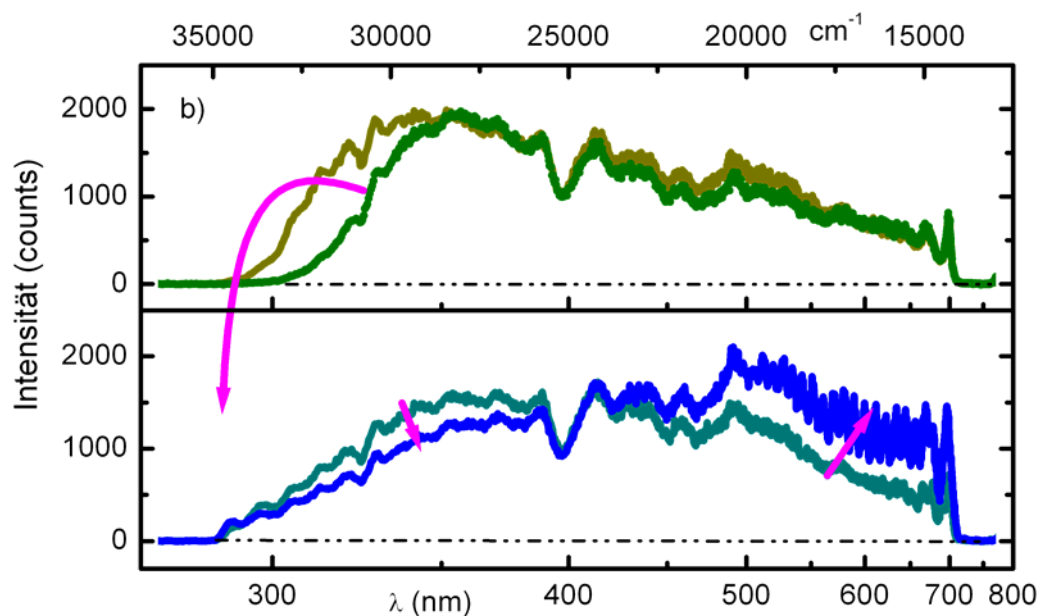


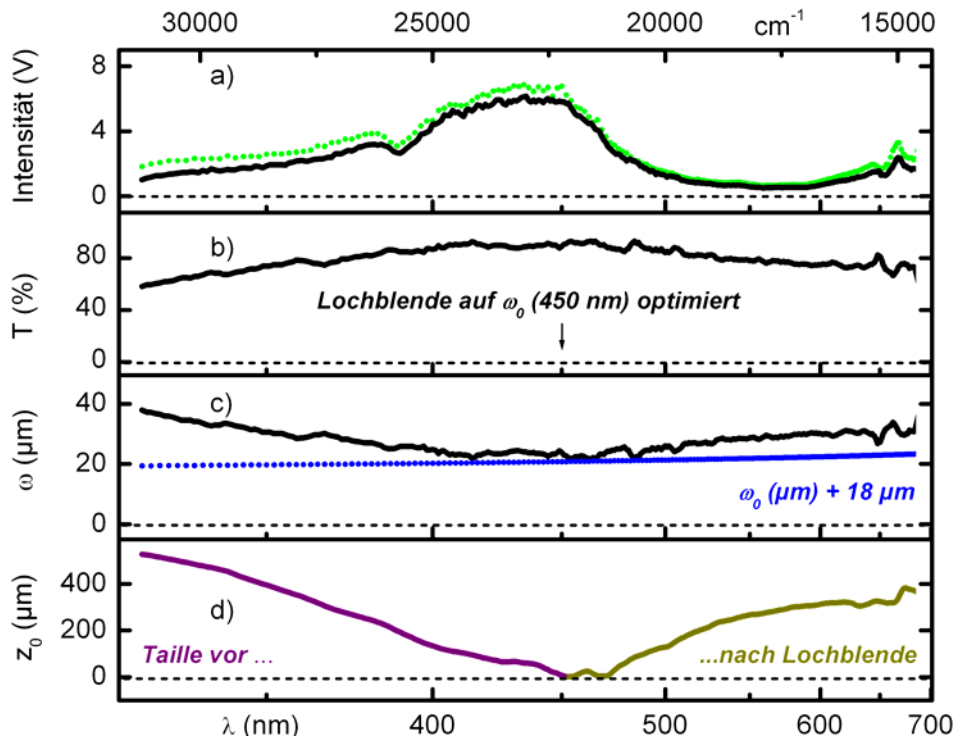
Abb. A5: a) zur Minimierung der Belastung des CaF_2 -Substrats. I) Über den variablen Graufilter wird die Energie der fundamentalen Pulse auf einen Wert knapp über der Schwelle zur SF eingestellt, so dass das Kontinuum (oliv) noch stabil generiert wird. II) Mit dem Gitterkompressor des CPA wird die Dauer der Pulse auf den Ort der Kontinuums-generierung hin komprimiert (siehe untenstehende Abb. A5 b, Pfeile in Richtung kürzerer Pulse) und so die Intensität über die Pulsdauer maximiert (blaues Spektrum). III) wie in I) kann jetzt die Energie reduziert werden; Ergebnis ist ein Kontinuum (grün), das dem ursprünglichen (rot) sehr ähnlich ist und bei vergleichbarer Intensität aber minimierter Energie generiert wird.



III) Strahlparameter am Probenort des Breitbandspektrometers:

Die wellenlängenabhängige Divergenz des Kontinuums, die intrinsisch mit dessen Generationsmechanismen verbunden ist, führt zu einer Wellenlängenabhängigkeit der Position und Größe der Strahltaile am Probenort. Dieser Effekt wurde quantitativ am Ort der molekularen Probe erfasst, um die Konsequenzen auf die Signalintensitäten der transienten Absorptionsmessungen durch geeignete Strahlführung minimieren zu können.

Der Monochromator des Breitbandaufbaus wird auf die Mitte des Detektionsfensters eingestellt (~ 450 nm). Für diese Wellenlänge wird die Position einer Lochblende am Probenort (Durchmesser $50\text{ }\mu\text{m}$) in allen drei Raumrichtungen auf maximale Transmission des Abfragestrahls (maximales Diodensignal) optimiert. Der durch die Lochblende transmittierte Anteil des Kontinuums ist in a) als schwarze Linie dargestellt. Aus dem Vergleich mit der Gesamtintensität des Kontinuums (siehe a) grün) lässt sich die prozentuale Transmission (b) und somit die Größe des Strahlradius am Probenort (c) in Abhängigkeit der Wellenlänge ableiten (Formel A1). Dabei wird wie im Folgenden von einer Gaußschen Intensitätsverteilung und -Propagation der Strahlen ausgegangen. Die so ermittelte Funktion $w(\lambda)$ kann nicht allein durch die Wellenlängenabhängigkeit der beugungsbegrenzten Strahltaile $w_0(\lambda)$ (blau; berechnet mit Formel A2) erklärt werden. Sie ist vielmehr Folge der wellenlängenabhängigen Position $z_0(\lambda)$ der Strahltaile (d).



Die Funktion $z_0(\lambda)$ ist dabei relativ zum Fokus bei 450 nm gemäß A3 berechnet und dargestellt. $w_0(\lambda)$ entspricht einer fehlerfreien Abbildung eines perfekt kollimierten Strahlbündels mit von der Wellenlänge unabhängigen Durchmesser. Der experimentell ermittelte Strahldurchmesser $w(450 \text{ nm})$ sollte $w_0(450)$ nahe kommen, da die Lochblende auf die Strahltaile dieser Wellenlänge gelegt wurde. Die große Diskrepanz (18 μm) kommt durch die schlechte Oberflächenqualität der Off-Axis-Parabola Spiegel und der damit einhergehenden Streuung zu Stande. Für die Berechnung von $z_0(\lambda)$ wurde die Relation $w(\lambda)$ um diese Konstante reduziert ($\rightarrow w_{\text{kor}}(\lambda)$). So werden die tatsächlichen Divergenzen wieder gegeben, die durch Brennweite $f = 101 \text{ mm}$ und Strahlradius auf der fokussierenden Optik bestimmt werden. Die so ermittelten Werte von $z_0(\lambda)$ stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den für einige Wellenlängen mit der Lochblende bestimmten Position der jeweiligen Strahltaillen gut überein.

$$(A1) \quad \varpi(\lambda) = \sqrt{\frac{-2r^2}{\ln(1-T(\lambda))}}. \quad \text{mit } r = 25 \mu\text{m}$$

$$(A2) \quad \varpi_0(\lambda, z = 101\text{mm}) = \frac{z\lambda}{\pi\varpi(z)}. \quad \text{mit } w(101 \text{ mm}) = 3 \text{ mm}$$

$$(A3) \quad z_0(\lambda) - z_0(450\text{nm}) = \sqrt{\left(\frac{\varpi_{\text{kor}}^2(\lambda)}{\varpi_0^2(\lambda)} - 1\right)} \frac{\pi^2 \varpi_0^4(\lambda)}{\lambda^2}.$$

Die Strahltaillen im UV liegen also um bis zu 500 μm vor, die im NIR um bis zu 300 μm nach der Lochblende, die die Mitte der molekularen Probe simuliert. Die daraus resultierende wellenlängenabhängige Strahlgröße des Abfragekontinuums in der Probe erfordert einen Radius des Anregungsstrahls, der deutlich größer ist als die Strahltaile der einzelnen Abfragewellenlängen. Nach entsprechender Anpassung des Durchmessers im kollimierten Strahlengang wird der Anregungsstrahl mit dem letzten Spiegel vor dem fokussierenden Off-Axis-Parabola Spiegel auf die für die Zentralfrequenz des Kontinuums optimierte Position der Lochblende (siehe oben) gelegt. So wird ein über den gesamten Abfragebereich möglichst einheitlicher räumlicher Überlapp von Anregungs- und Abfragestrahl erreicht.

Anhang B: Laser-Flash-Photolyse mit Licht emittierenden Halbleiter-Dioden

BI) zur elektronischen Antwort des Detektors des LED-Laser-Flash-Systems:

Die Detektoreinheit aus Avalanche Photodiode und nachgeschaltetem Stromverstärker muss über den violetten bis NIR Spektralbereich möglichst sensitiv sein und zugleich unabhängig von der Verstärkungsspannung linear auf Änderungen der zu messenden Lichtmenge reagieren. Die Apparatefunktion sollte bei ausreichender Verstärkung wenig ns Betragen.

Die schnellen APDs *SAE500S*, *SAE500VS red enhanced* und *SAR500S2* (Laser Components GmbH) wurden in Kombination mit dem Stromverstärker (HCA-200M-20K-C; FEMTO Messtechnik GmbH) auf diese Eigenschaften hin untersucht. *SAR500S2* besitzt zwar gemäß Datenblatt die beste Quantenausbeute, reagiert aber über einen weiten Verstärkungsbereich mit einem Nachschwingen des Ausgangssignals auf der 100 ns Skala.

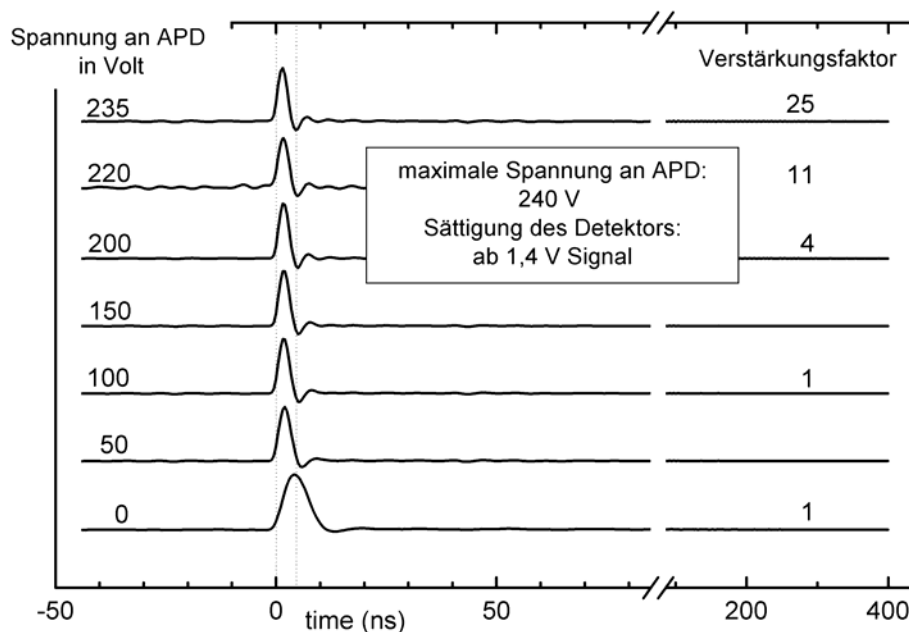


Abb. B1: Elektronischen Antwort der Detektoreinheit SAE500VS mit modifizierten Stromverstärker HCA-200M-20K-C auf einen fs Lichtpuls (hier bei 540 nm) für verschiedene Verstärkungsspannungen. Die entsprechenden experimentell bestimmten Verstärkungsfaktoren sind rechts angegeben.

Die APd *SAE500VS red enhanced* lieferte die besten Ergebnisse; das Signal korreliert bis zum Einsetzen von Sättigungseffekten bei 1,4 V linear mit der Lichtmenge; die elektronische Antwort beträgt praktisch unabhängig von Verstärkungsfaktor und Wellenlänge ~ 3 ns. Die angegebenen Werte zur Verstärkung und Sättigung können auf Grund von Fertigungstoleranzen für andere, baugleiche Systeme abweichen. Insbesondere das quantitative Verstärkungsverhalten der APD kann stark variieren.

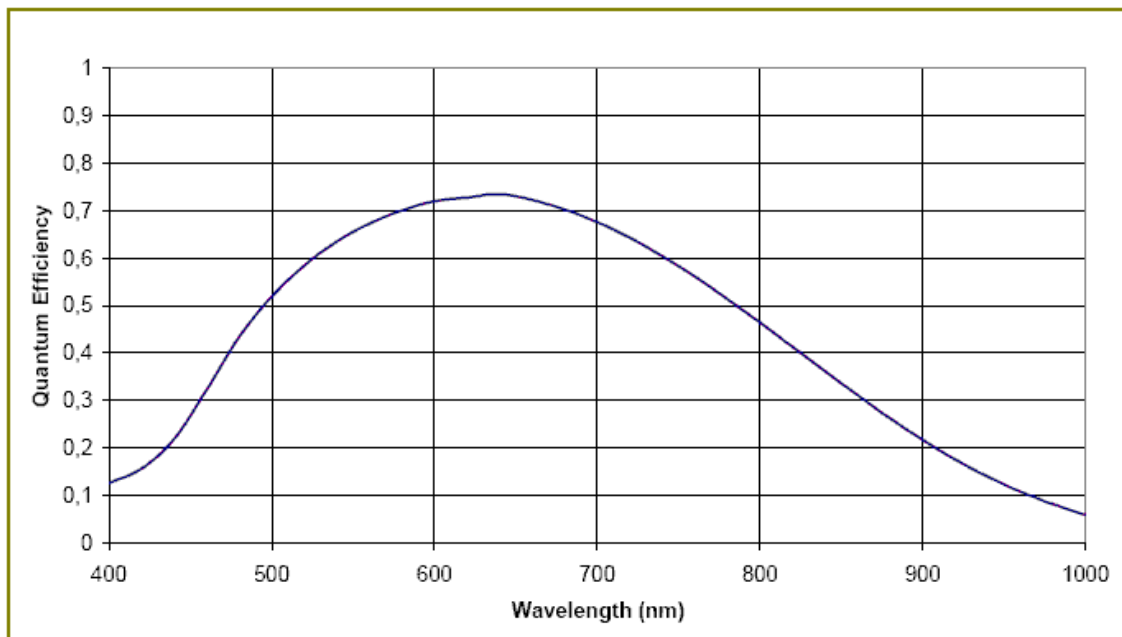


Abb. B2: Quantenausbeute der APD in Abhängigkeit der Wellenlänge (Herstellerangabe).

BII) zur Handhabung des LED-Laser-Flash-Systems

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf den weiterentwickelten Aufbau wie er in Abbildung 3 und 5 dargestellt ist. Sie sollen helfen, unnötige Arbeitsschritte zu vermeiden und gleichzeitig die höchst mögliche Messsensitivität zu erreichen.

Für die Justage der Strahlengänge sollten folgende einfache Punkte beachtet werden:

- (1) Die Justage des Abfragestrahls erfolgt ausschließlich über die Orientierung der LED wie im Haupttext beschrieben.
- (2) Mit dem Umlenkspiegel vor der APD kann überprüft werden, ob der Durchmesser des Abfragestrahls an die Detektorfläche (500 μm im Durchmesser) angepasst ist. Ist er kleiner, so bleibt das Photosignal in Abhängigkeit von der Strahlposition in x- und y- Richtung über eine Plateauregion konstant, bevor es rasch auf 0 abfällt.
- (3) Ist dies nicht der Fall, sollte mit der Entfernungseinstellung von Kameraobjektiv O2 der Fokus des Abfragestrahls in die am Probenort positionierte Lochblende (Durchmesser 150 μm) gelegt werden und Objektiv O3 nachgeführt werden. Der Arbeitsbereich liegt zwischen den Anzeigen „ ∞ “ und „1“ m auf der Entfernungsskala für O2, beziehungsweise zwischen „1“ und „ ∞ “ für O3 und entspricht einem Schieben des Fokus von ~ 3 mm. Bei einem Wert von ~ 90 % Transmission durch die Lochblende ist diese optimal justiert und der Fokus des Abfragestrahls liegt in der Ebene der Blende.
- (4) Die Kameraobjektive O1 und O4 sind nicht zur Justage im Messbetrieb vorgesehen.
- (5) Der Anregungsstrahl kann nun mit 2 Spiegeln auf die Iris- und die Lochblende gelegt werden. Um guten Überlapp mit dem Abfragestrahl in der molekularen Probe zu gewährleisten sollte der Strahldurchmesser so eingestellt werden, dass die maximale Transmission durch die Lochblende 60-70 % beträgt.

Über elektronische Artefakte kann die Zeit- wie Signalauflösung verschlechtert werden:

- (1) Die Netzgeräte der APD, des Stromverstärkers, des Oszilloskops sowie der Triggerdiode sollten an die identische Spannungsquelle angeschlossen sein, um Massenschleifen und daraus resultierende Schwebungen auf dem detektierten Signal (sonst im Bereich von mehreren mV) zu minimieren.
- (2) Für Messungen im ns-Bereich muss auf den Jitter der elektronischen Synchronisation zwischen Anregungspuls und Oszilloskop geachtet werden. Die Photodiode, die den Anregungspuls aufnimmt und deren Signal die Datenakquisition des Oszilloskops auslöst, sollte eine (sub-) ns Anstiegszeit besitzen.
- (3) Streulicht des Anregungspulses und der Fundamentalen können zu einer kurzfristigen Überlastung der Detektoreinheit führen. Als Folge wird für einige μ s die photoinduzierte Absorptionsänderung nicht (oder nicht linear) aufgezeichnet. Mit entsprechenden spektralen Filtern muss der Peak am zeitlichen Nullpunkt auf höchstens 1,4 V reduziert werden.^a Bei Anwendungen mit UV-Anregung und Abfrage zwischen 400 und 740 nm wie in dieser Arbeit eignet sich dazu ein (oder zwei) Calflex X Filter (LINOS Photonics GmbH).

Bei der eigentlichen Datenerfassung sollte der vertikale Aufnahmebereich des Oszilloskops so gewählt werden, dass das Signal der Absorptionsänderung und der (lumineszente) Untergrund am oberen beziehungsweise unteren Rand des Bildschirms dargestellt werden. So können diese Signale unter identischen Einstellungen bei best möglicher Digitalisierung aufgenommen werden.

Vor allem bei Messungen im ns- bis unteren μ s Bereich ist es notwendig die einzelnen Komponenten inklusive des jeweiligen Hintergrundes zu messen. Auf dieser Zeitskala werden die Radiofrequenzsignale, die durch die alternierende Hochspannung an den Pockelszellen im CPA (oder alternativen Pumpsystemen mit Pockelszellen als Güteschalter) generiert werden, zeitlich aufgelöst. Diese Beiträge liegen trotz Abschirmung der Detektoreinheit in der Größenordnung von 10 mV und würden die Sensitivität typischerweise auf über 10 mOD beschränken.

^a Die angegebene Grenze zur Sättigung wurde für eine Detektoreinheit bestimmt und kann auf Grund von Fertigungstoleranzen möglicherweise auch für baugleiche Systeme um einige 100 mV variieren.

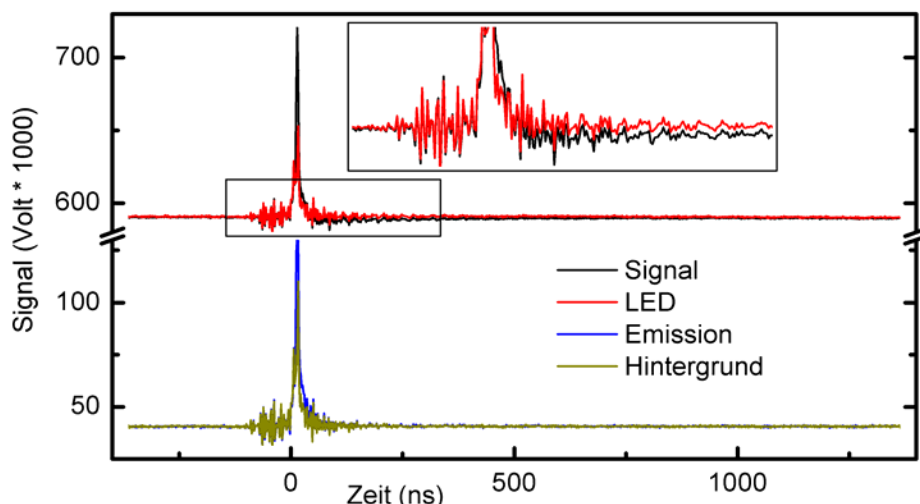


Abb. B3 a): Rohdaten zur Messung mit der Laser-Flash-Technik, illustriert an der Reaktion eines Carbokations mit dem Cyanat-Ion^b. „Signal“ und „LED“ bezeichnen das Signal der LED mit beziehungsweise ohne Anregung der molekularen Probe, „Emission“ das Signal mit Anregung aber ohne Abfragelicht und „Hintergrund“ die pure Antwort des Detektors auf Störsignale elektronischer und optischer Natur. Es wurde jeweils über einige 1000 Einzelmessungen gemittelt entsprechend einer Messdauer von einigen Sekunden.

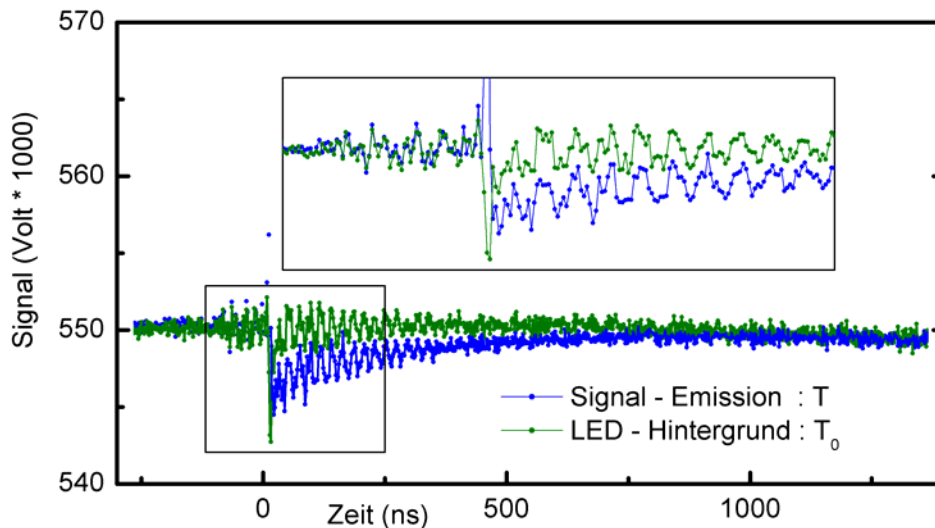


Abb. B3 b): Erster Schritt der Datenauswertung: Von „Signal“ und „LED“ wird der jeweilige Offset abgezogen. Die so korrigierten Daten geben die Transmission durch die molekulare Probe nach Anregung (T) und ohne Anregung (T_0) wieder.

^b Ausgelöst wurde die Reaktion durch Photodissoziation des 4-(methyl)phenylmethylchlorids mit sub-ps Pulsen bei 265 nm (~400 nJ), abgefragt mit einer LED der Zentralwellenlänge 455 nm.

Um den Anteil der RF-Signale zu minimieren, sollte der Abstand des Laser-Flash-Systems zur Lasereinheit wenn möglich groß gewählt werden. Da die RF-Signale jedoch im hohen Grade reproduzierbar sind, lassen sie sich über Abziehen des Hintergrunds eliminieren. Auf diese Weise wird auch eine mögliche (spontane) Lumineszenz vom Absorptionssignal getrennt. Der Weg von den Rohdaten in Volt bis zur Änderung der optischen Dichte wird in den Abbildung B3 a)-c) beschrieben. Für Messungen jenseits mehrerer μs an nicht phosphoreszierenden Systemen kann der Hintergrund als zeitlich konstant angenommen werden und das „Signal“ um den entsprechenden Wert korrigiert werden (führt zu T), bevor T_0 als der Mittelwert vor dem Nullpunkt bestimmt wird.

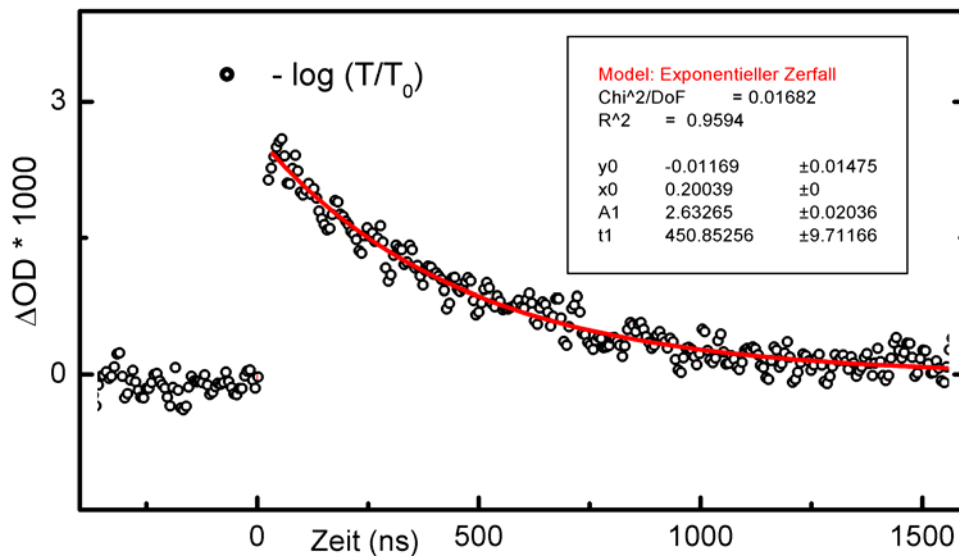


Abb. B3 c): Die photoinduzierte Absorptionsänderung ΔOD wird im zweiten Schritt aus T/T_0 bestimmt. Nach dieser Prozedur ergibt sich eine Sensitivität von $\sim 0,3$ mOD.

Anhang C: Solvatationsgetriebener Ladungstransfer in Kristall Violett Lakton

CI) Daten zur transienten Absorptionsspektroskopie von CVL und seiner Untereinheiten

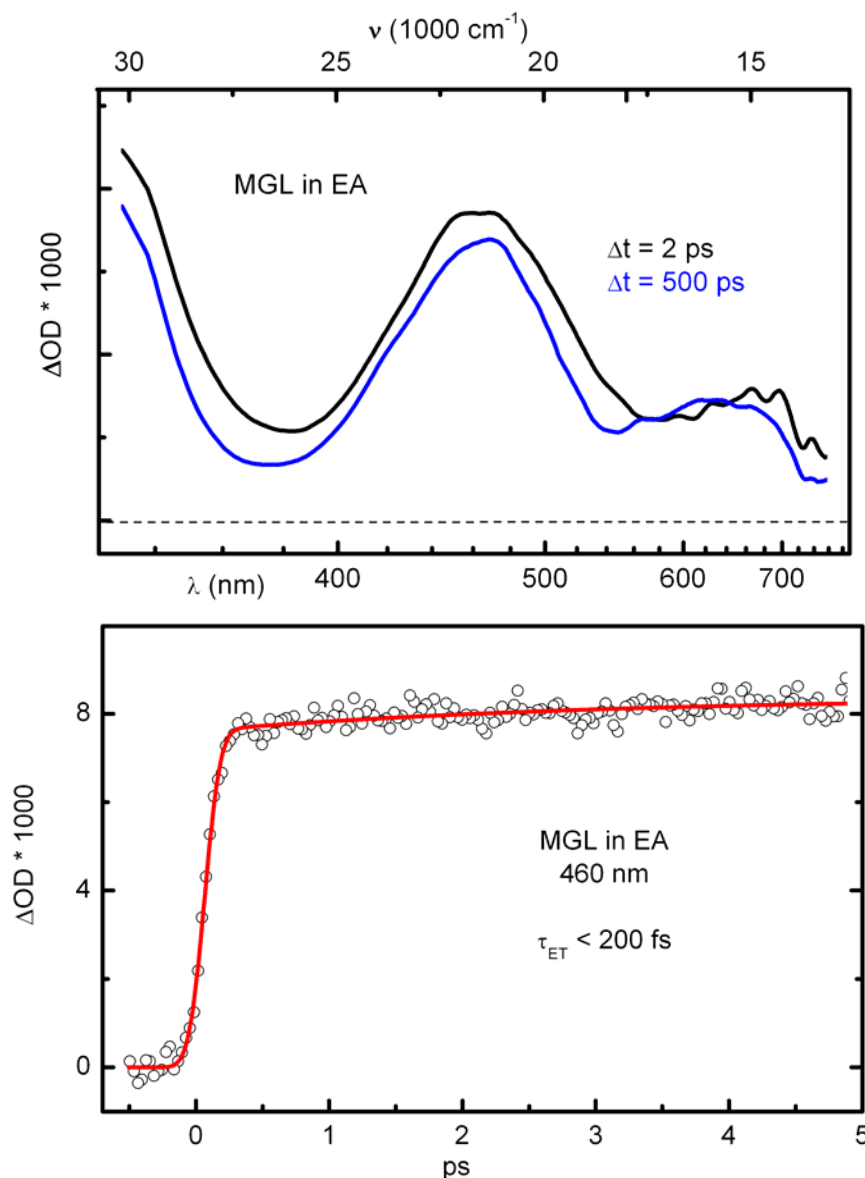


Abb. C1: Transiente Absorption von MGL in Ethylacetat nach Anregung bei 320 nm in den S_1 -Zustand. Die Signatur des ultraschnellen Elektrontransfers mit der Absorptionsbande um 470 nm entspricht der elektronischen Absorption des Dimethylanilin Radikal Kations (oben). Die Kinetik des ET ist innerhalb der Zeitauflösung von 200 fs abgeschlossen (unten).

CII) Simulation des Populationstransfers über Modell mit Marcus-Theorie

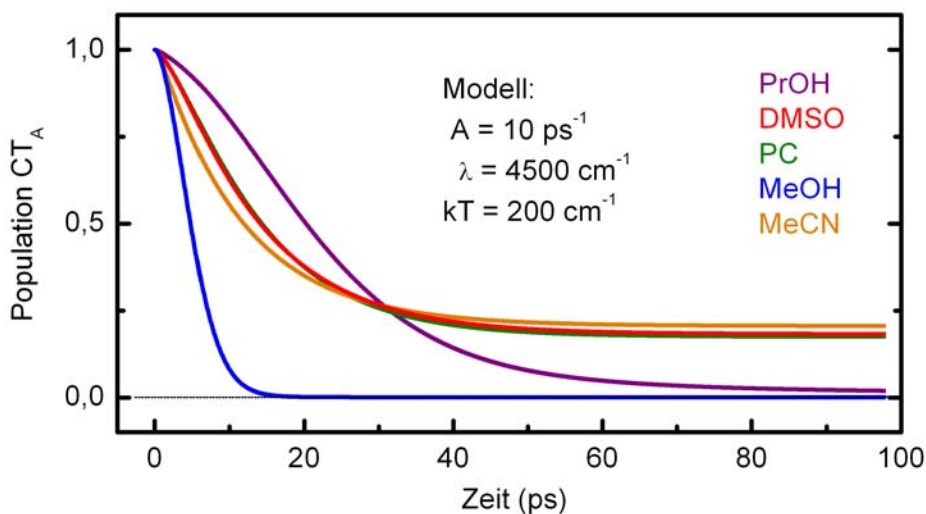


Abb. C 2: Modulation des Populationszerfall des CT_A in den untersuchten Lösungsmitteln dargestellt für $\lambda = 4500 \text{ cm}^{-1}$ und $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ im Modell konstanter Proben-temperatur.

Das Modell der Populationsabnahme des CT_A (λ , $\Delta G_0(t)$, A , ΔT , τ_C) während des ET in CVL wurde über die freien Parameter λ und ΔT an die experimentellen Kinetiken angepasst, die auf der langwelligen Seite des isobestischen Punktes bei 500 nm aufgenommen wurden. Die Absorptionsänderung wird in diesem Spektralbereich geprägt von einer Abnahme auf Grund des Zerfalls der CT_A -Population. Die verbleibende Absorption setzt sich gemäß der finalen Produktverteilung aus den Beiträgen von CT_A und CT_B zusammen und zerfällt während der physikalischen Deaktivierung auf einer Zeitskala, die vom eigentlichen Populationstransfer deutlich getrennt ist. Die finale Produktverteilung im angeregten Zustand wurde über die Gleichgewichtskonstante K berechnet:

$$(C1) \quad K = \frac{c_A}{c_B} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\infty}{k_B T}\right)$$

mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0^∞ , die sich nach Abschluss der Solvation gemäß Formel (F4.3) ergibt. Eine detaillierte Herleitung der Normierungsfunktion für die Konzentration $c_A(t)$ des CT_A befindet sich auf der nächsten Seite. In einem ersten Anpassungsschritt wurde über das Modell bei konstanter Proben-temperatur von $kT = 200 \text{ cm}^{-1}$ der Parameter λ bestimmt, so dass sich die Simulation zu langen Zeiten asymptotisch von oben an die experimentelle Kinetik annähert (siehe Abbildung C5-C7). Mit diesem Wert für λ wurde ein ΔT gesucht, für das sich die Simulation von unten an die Primärdynamik

anschmiegt. Diese beiden Werte wurden jeweils in das um die Schwingungsrelaxation von CVL erweiterte Modell übernommen. Die Zeitkonstanten für die exponentielle Temperaturabnahme sind die in [Kov01] bestimmten Werte für Dimethylamino-p-Nitroanilin.

Ableitung der Normierungsfunktion:

$c_A(t)/c_0(t)$ ist mit den Parametern der Absorption am Zeitnullpunkt A_0 sowie der nach Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts verbleibenden Absorption A_∞ aus der gemessenen Absorptionsänderung $Sig(t)$ zu gewinnen. A_∞ ist ein Parameter der biexponentiellen Fitfunktion $F(t)$

$$(C2) \quad F(t) = CC(t) \otimes \left(\sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) + A_\infty \right)$$

mit der Kreuzkorrelationsfunktion $CC(t)$ und $i=1,2$. Für A_0 ergibt sich somit

$$(C3) \quad A_0 = A_1 + A_2 + A_\infty$$

Allgemein gilt für $Sig(t)$ aufgrund der Absorption der Zustände A und B:

$$(C4) \quad Sig(t) = \varepsilon_A \cdot d \cdot c_A(t) + \varepsilon_B \cdot d \cdot c_B(t)$$

Da der CT_A über die optische Anregung bevölkert wird, gilt $c_A(t) + c_B(t) = c_A(0)$, so dass:

$$(C5) \quad Sig(t) = d \cdot c_A(t) \cdot (\varepsilon_A - \varepsilon_B) + c_A(0) \cdot \varepsilon_B \cdot d$$

$$(C6) \quad \frac{c_A(t)}{c_A(0)} = \frac{Sig(t) / c_A(0) - \varepsilon_B \cdot d}{d(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}$$

Um ε_A und ε_B zu eliminieren, betrachte man zunächst $Sig(0)$:

$$(C7) \quad Sig(0) = \varepsilon_A \cdot d \cdot c_A(0) = A_0$$

Mit dem über (C1) bekannten Bruchteil x der Konzentration c_A nach Solvation gilt:

$$(C8) \quad Sig(\infty) = x \cdot c_A(0) \cdot \varepsilon_A \cdot d + (1-x) \cdot c_A(0) \cdot \varepsilon_B \cdot d = A_\infty$$

Aus (C7)/(C8) folgt:

$$(C9) \quad \varepsilon_A = \frac{A_0 \cdot (1-x) \cdot \varepsilon_B}{A_\infty - A_0 \cdot x}$$

Durch Einsetzen von (C9) und (C7) in (C6) erhält man nach Umformen:

$$\frac{c_A(t)}{c_A(0)} = \frac{Sig(t) \cdot (1-x) - A_\infty + A_0 \cdot x}{A_0 - A_\infty}$$

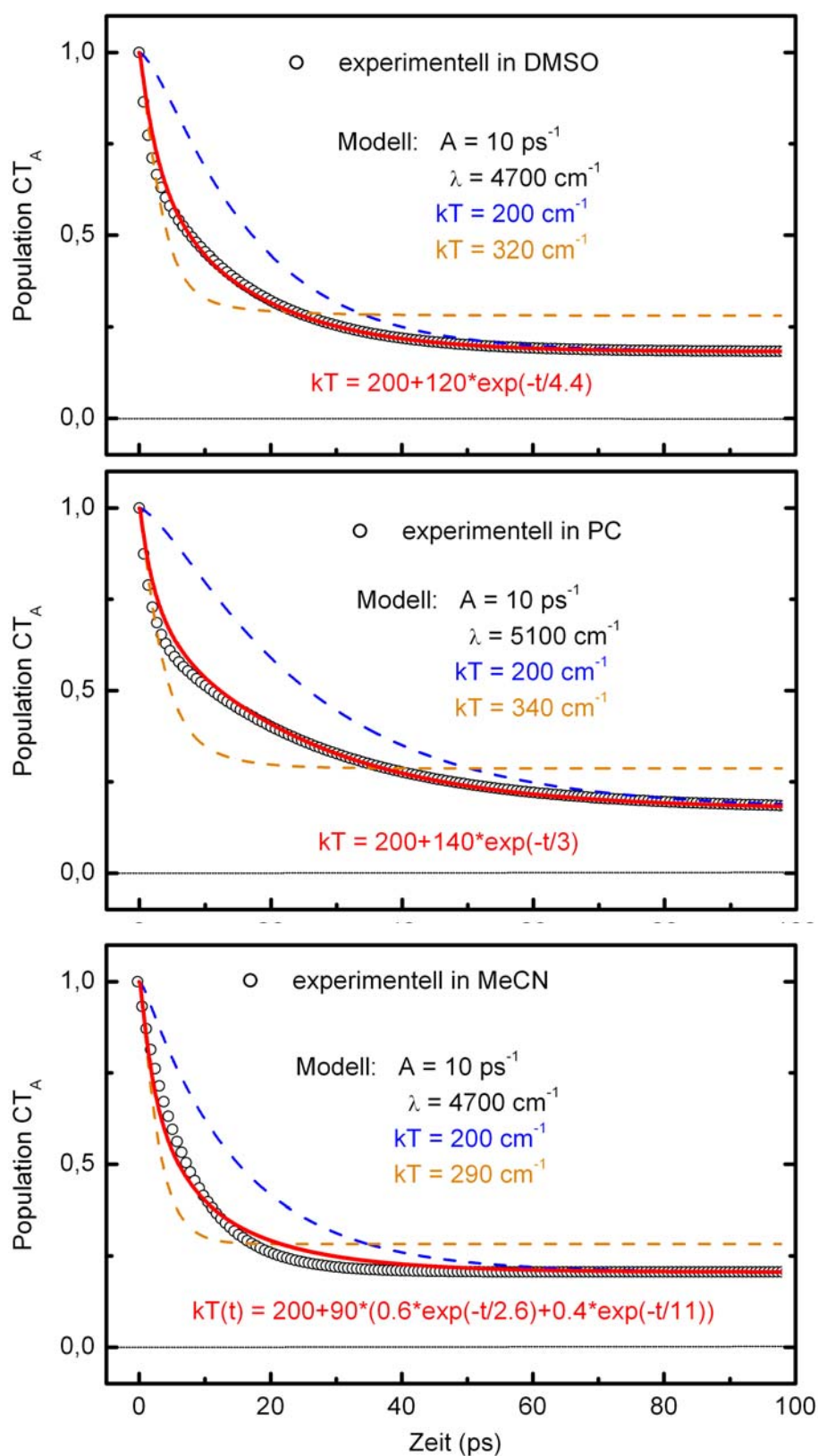


Abb. C3: Anpassung der Parameter λ und ΔT an die experimentelle Kinetik in Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat und Acetonitril. Für PC wurde τ_C zu 4 ps bestimmt, da in der Literatur kein Referenzwert gefunden werden konnte.

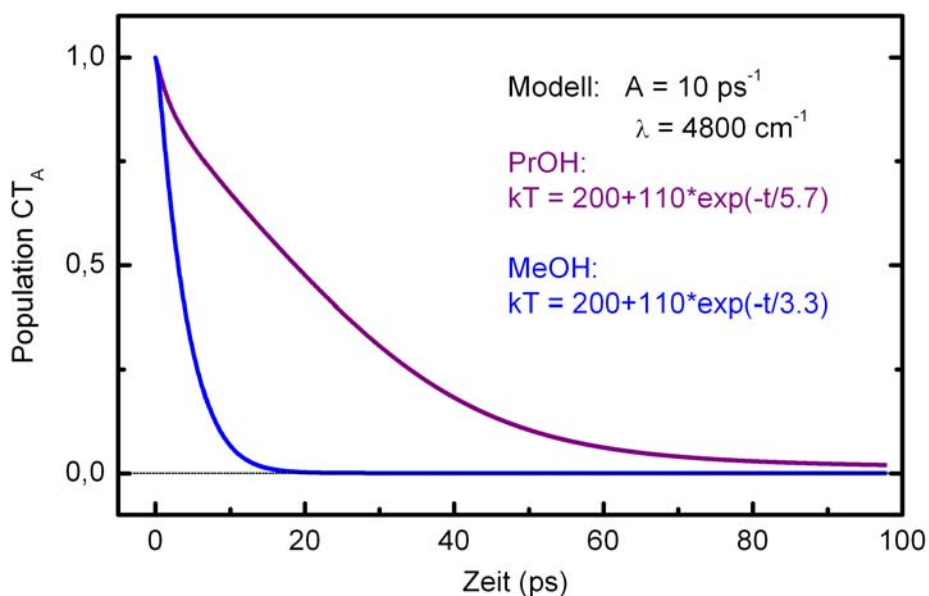


Abb. C4: Simulation des Populationszerfalls des CT_A in Propanol und Methanol. Da in den protischen Lösungsmitteln die Anteile der Solvationsdynamik an der Absorptionsänderung nicht zu vernachlässigen sind und nicht eindeutig von der Konversion $CT_A - CT_B$ zu trennen sind, wurden die Parameter λ und ΔT (willkürlich) gleich den typischen Werten in aprotischer Umgebung gesetzt. Die Zeitkonstanten für das Abkühlen des heißen CVL wurden wieder aus [Kov01] übernommen.

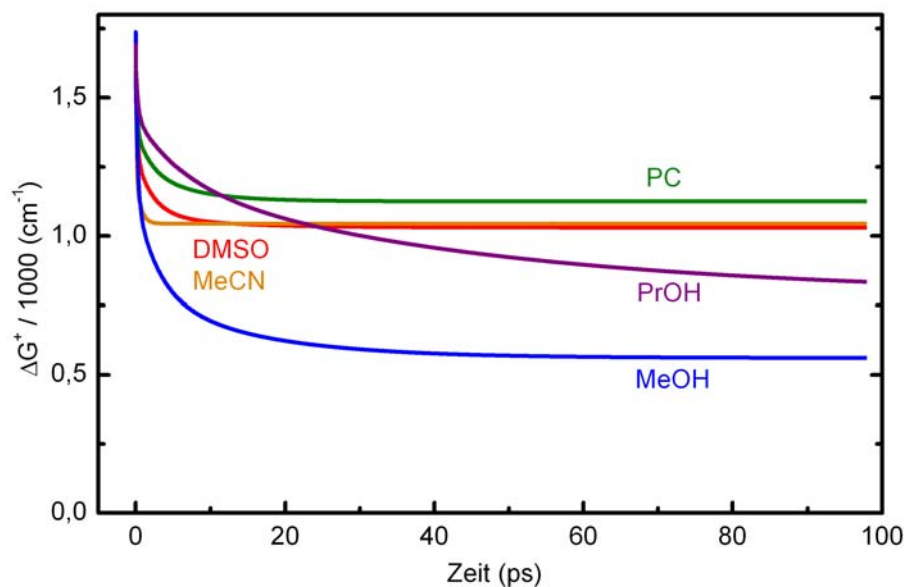


Abb. C5: Energiebarriere $\Delta G^+(t)$ der in Abb. C3 und C4 dargelegten Simulationen des ETs. Die Zeitabhängigkeit ergibt sich gemäß der Marcus-Gleichung (F4.6) aus dem dynamischen Verhalten von $\Delta G_0(t)$ (F4.3) mit den oben ermittelten Reorganisationsenergien λ .

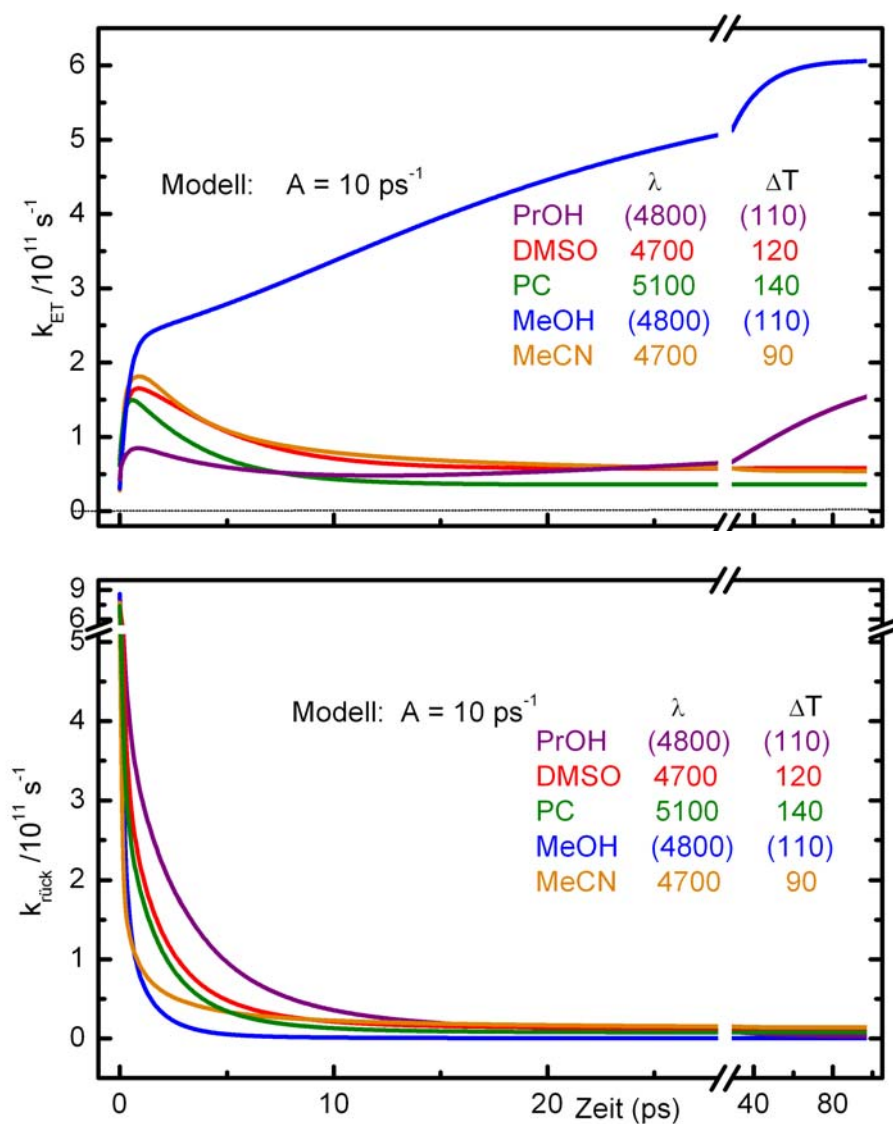


Abb. C6: Raten $k(t)$ in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung (unten) des ET für die in Abb. C3 und C4 dargestellten Simulationen (λ und ΔkT angegeben in cm^{-1}). Die Zeitabhängigkeit wird bestimmt durch die von der Solvation kontrollierte Barriere $\Delta G^+(t)$ und die lokale, durch die Photoanregung erhöhte Temperatur in CVL (F4.8).

Anhang D: Die photochrome Familie DHA / VHF

Piko- bis Mikrosekunden-Entwicklung von CN-DHA

Die nachfolgenden Messungen entstanden in einer Kollaboration mit dem *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman* (LASIR, UMR 8516). Die Photokonversion von CN-DHA bis einschließlich des Produktzustandes *s-trans*-CN-VHF in Ethanol wurde aufgenommen mit einem fs-Breitbandspektrometer [Bun04] und einer Laser-Flash-Anlage [Bun95]. Die Spektren auf der μ s-Skala wurden aus den Zeitschnitten zwischen 250 und 620 nm rekonstruiert (siehe Abb. D2). Da die transiente UV-Absorption im Bereich der DHA-Grundzustandsabsorption konstant bleibt, sind mit der photochromen Reaktion konkurrierende Pfade zurück zum DHA im ns- bis μ s-Zeitfenster auszuschließen (Abb. D2 und D3). Die ps-Evolution zeigt die typische Konversion vom angeregten Zustand mit einem klar definierten isobestischen Punkt der Spektren nach 1 ps bei 595 nm (Abb. D1, vergleiche mit Abb. 6.4). Das Produkt dieser Konversion, *s-cis*-CN-VHF, weist eine gegenüber der Dauerstrichabsorption von *s-trans*-CN-VHF leicht rot verschobene und verbreiterte Absorptionsbande auf. Die finale Absorption des *trans*-Isomers wird mit 10 μ s erreicht.

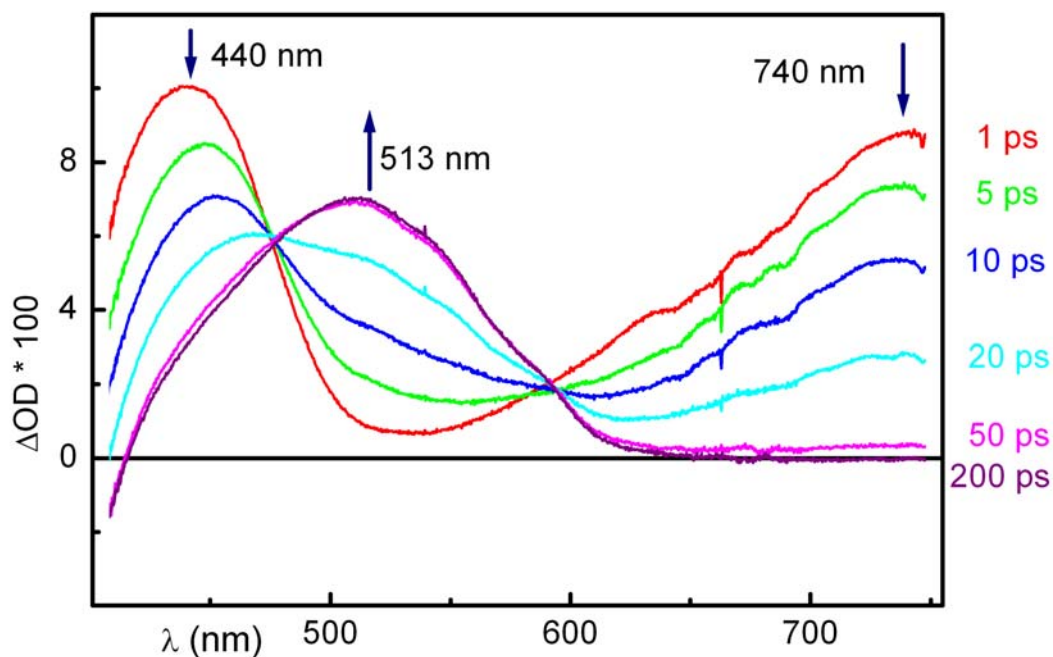


Abb. D1: Transiente Absorption von CN-DHA in Ethanol nach Anregung mit Pulsen bei 377 nm zu Verzögerungszeiten von 1 – 200 ps. Die Pfeile zeigen den Anstieg und die Abnahme der optischen Dichte an.

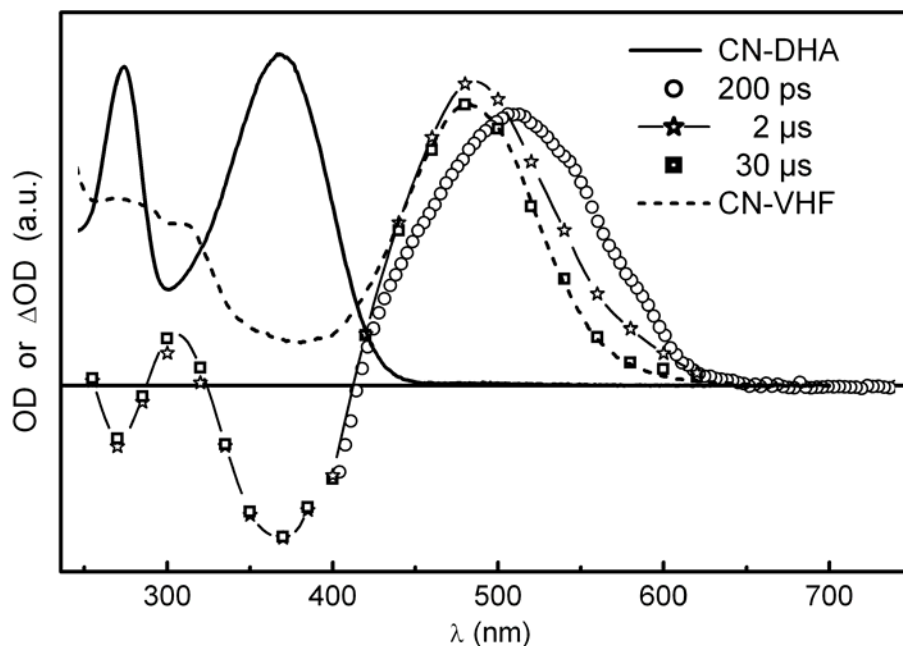


Abb. D2: Dauerstrichspektren von CN-DHA in Ethanol (durchgezogene Linie) und durch Bestrahlung umgesetzte Lösung (CN-VHF; gestrichelt). Transiente Absorptionsänderung 200 ps nach Anregung mit Pulsen bei 377 nm sowie nach 2 und 30 μ s (355 nm Anregung).

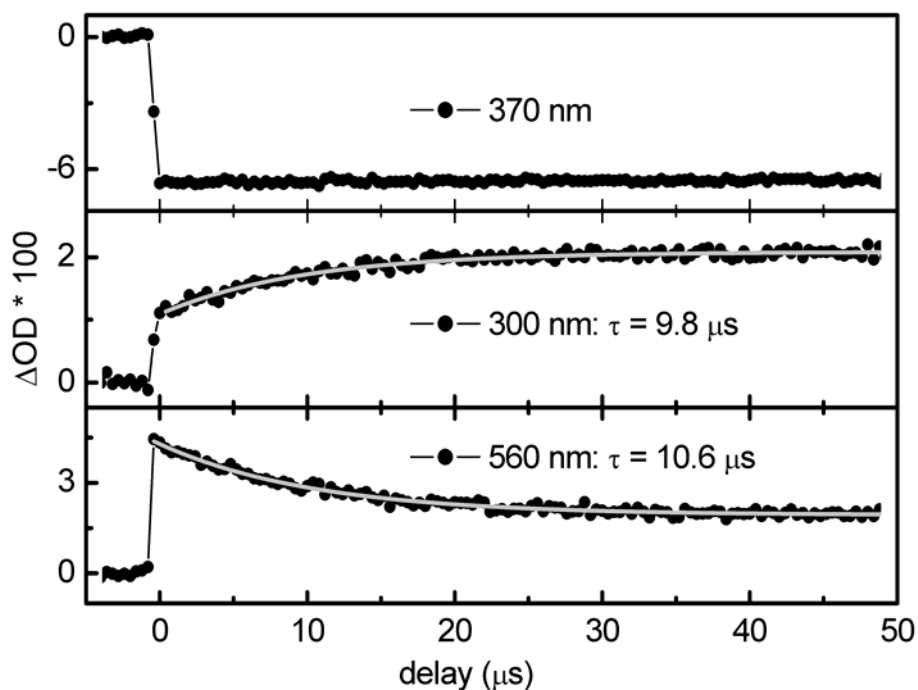


Abb. D3: Transiente Absorptionsänderung von CN-DHA in Ethanol nach Anregung mit Pulsen bei 355 nm. Die grauen Kurven sind exponentielle Anpassungskurven mit den angegebenen Zeitkonstanten.

Anhang E:

I) Dauerstrich Untersuchungen zu HBT in neutraler und basischer Umgebung:

basisch katalysierte *enol-keto* Tautomerisierung von HBT:

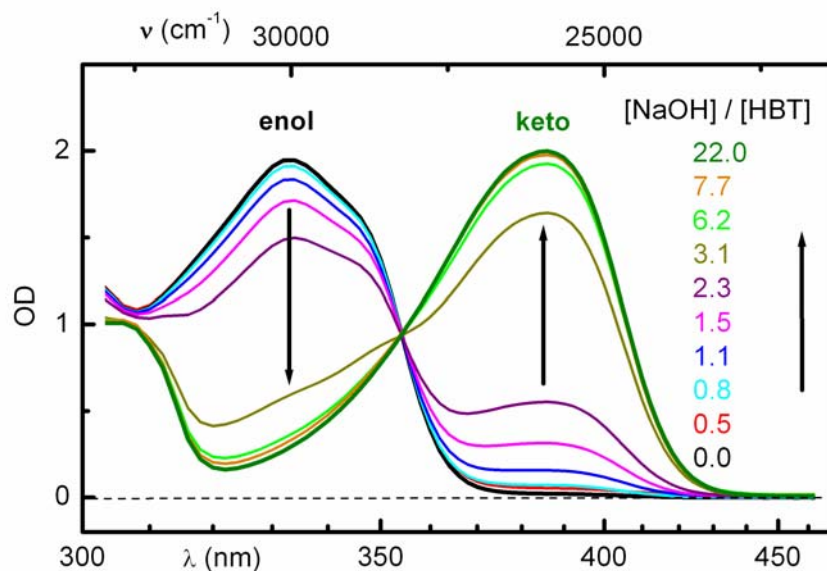


Abb. E1: Absorption von HBT in Ethanol bei Zugabe der Base NaOH. Die auf die von HBT normierten Konzentrationen $[\text{NaOH}]$ sind rechts angegeben.

zur Stabilisierung des Anions BT^- (Deprotonierung des HBT):

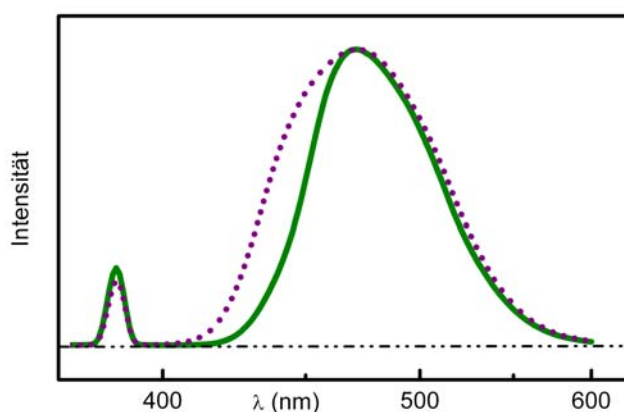


Abb. E2: Fluoreszenz von HBT in alkalischer Umgebung angeregt bei 380 nm: Anion BT^- (grün) in aprotischer Umgebung (n-Hexan) in Gegenwart der extrem starken, gehinderten Phosphazenen-Base und keto-HBT nach Zugabe von Wasser (lila). Die Fluoreszenz des Anions BT^- wurde um den Faktor 1,2 skaliert.

II) zur Primärdynamik von HBT in basischer Umgebung

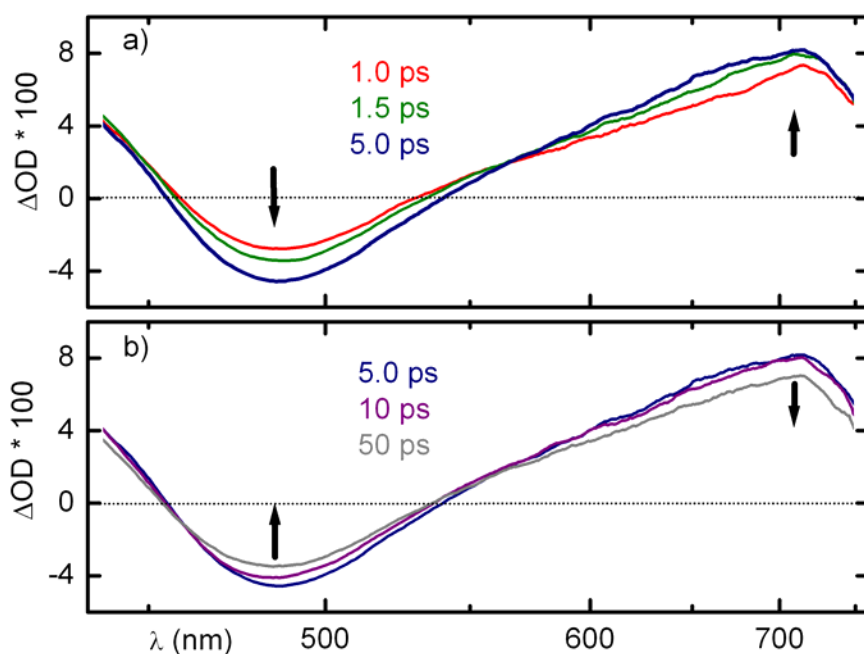


Abb. E3: Transiente Absorptionsspektren von HBT in basischem Wasser: a) 1 - 5 ps und b) 5 – 50 ps nach Anregung bei 386 nm.

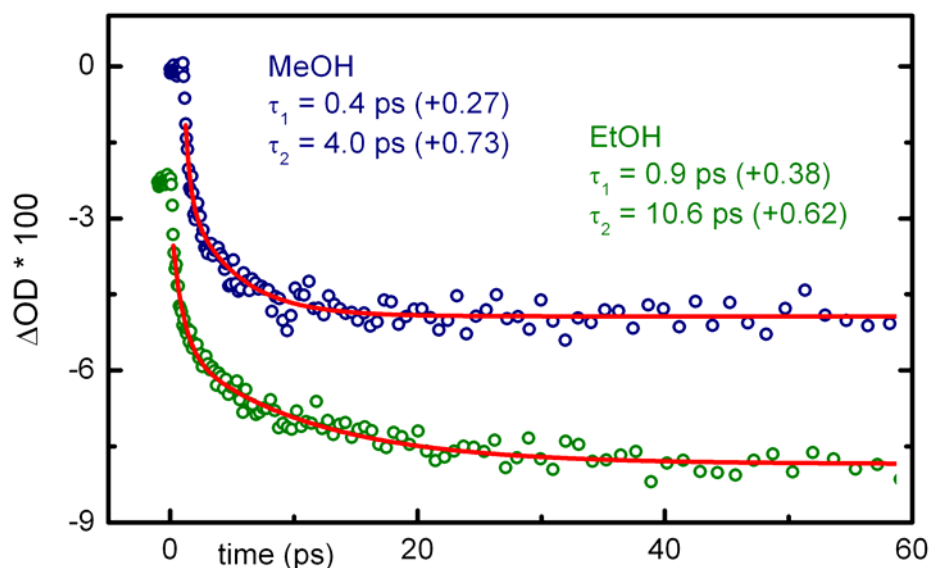


Abb. E4: Photoinduzierte Absorptionsänderung von HBT in basischem Methanol beziehungsweise Ethanol abgefragt bei 480 nm nach Anregung bei 386 nm.

III) Photoinduzierte Anisotropieänderung von HBT in Zeolith-Kolloiden und in freier Lösung:

Die durch die optische Anregung mit dem polarisierten Lichtpuls hervorgerufene Anisotropie der angeregten molekularen Probe erlaubt es die Änderung der Orientierung des molekularen Übergangsdipolmoments nach Photoanregung abzufragen. Eine Änderung des Anisotropiesignals $r(t)$ kann durch intramolekulare Prozesse oder durch Rotation des gesamten Moleküls hervorgerufen werden. Die Relaxationszeit τ der diffusen Rotation ist vom Radius R des sich drehenden Körpers und der Viskosität η des Mediums abhängig, hier in der Ableitung für ein dielektrisches Kontinuum [Deb29]: $\tau = 4\pi\eta R^3/kT$. Ist HBT über eine physikalische oder chemische Wechselwirkung an den Zeolith-Wänden fixiert, so sollte die Orientierungsrelaxation der Zeolith-Kolloide mit über 50-fach größerem Radius das Dephasieren der Anisotropie von HBT bestimmen. Letzteres sollte also etliche Größenordnungen langsamer als in freier Lösung ablaufen.

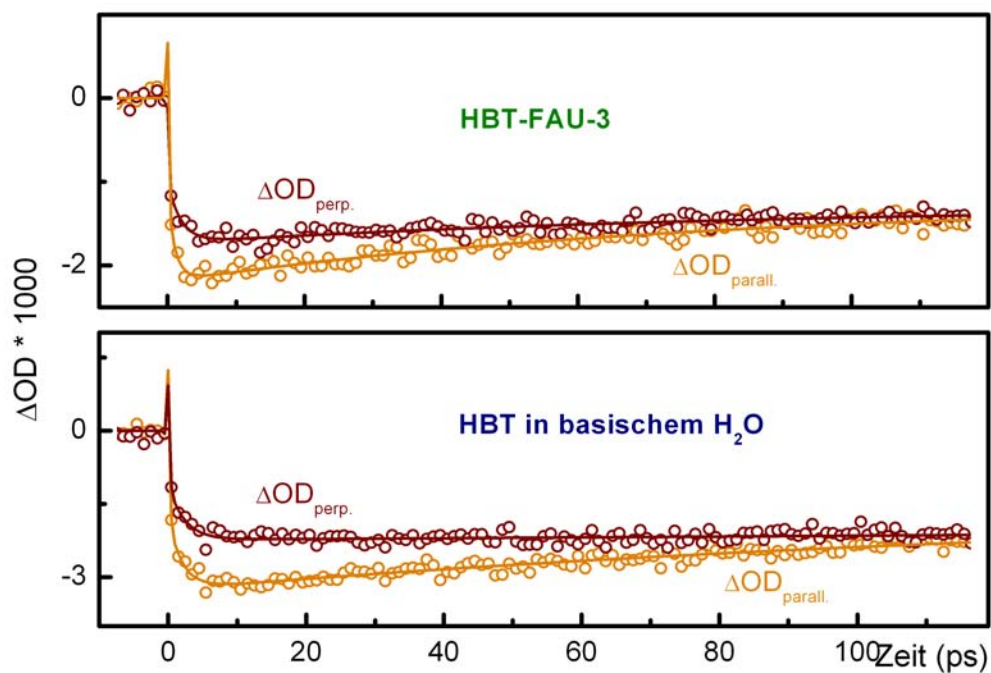


Abb. E5: Photoinduzierte Absorptionsänderung abgefragt bei 480 nm nach Anregung bei 386 nm mit paralleler ($\Delta OD_{\text{parall}}$) und senkrechter Polarisation (ΔOD_{perp}) zwischen Anrege- und Abfragestrahl: a) HBT-FAU und b) HBT in freier wässriger Lösung.

Aus der Absorptionsänderung mit paralleler ($\Delta OD_{\text{parall}}$) und senkrechter Polarisation (ΔOD_{perp}) zwischen Anrege- und Abfragestrahl berechnet man die Anisotropie und den Winkel θ

zwischen der durch die optische Anregung definierten Vorzugsrichtung am Zeitnullpunkt und dem zeitabhängigen Übergangsdipolmoment, über das abgefragt wird:

$$r(t) = \frac{\Delta OD_{\text{parall}} - \Delta OD_{\text{perp}}}{\Delta OD_{\text{parall}} + 2 \cdot \Delta OD_{\text{perp}}} = r(0) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

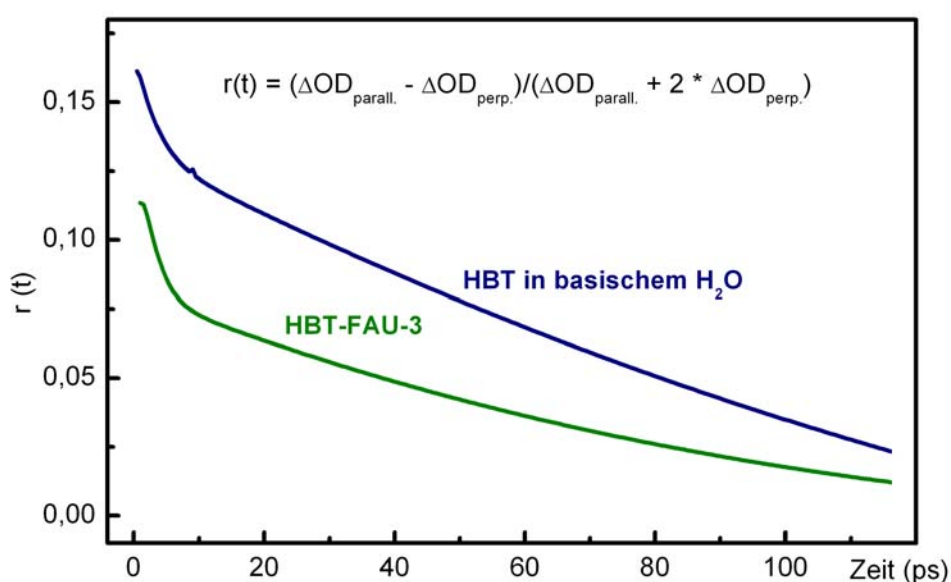


Abb. E6: Dynamik der photoinduzierten Anisotropie von HBT in den nanoskaligen Zeolith-Kolloiden (grün) und in freier wässriger Lösung (blau).

Das Dephasieren der Anisotropie in der Kolloid-Probe und in freier Lösung findet im ps-Regime statt. Nach einem ersten Abfall auf der Skala des Protontransfers und der Lösungsmittelreorganisation erscheint die Orientierungsrelaxation in den Zeolith-Käfigen sogar effizienter zu sein als in der Wasserlösung. HBT sollte in den Käfigen also prinzipiell drehbar gelagert sein. Möglicherweise wird das langreichweitige Wasserstoffbrückennetzwerk durch das beschränkte Volumen und Wechselwirkung mit den Zeolithwänden gestört, so dass die Mobilität des inkorporierten Gastes innerhalb des Käfigs sogar etwas erhöht ist.

IV) Deaktivierung der elektronischen Anregung im Nanosekunden Bereich

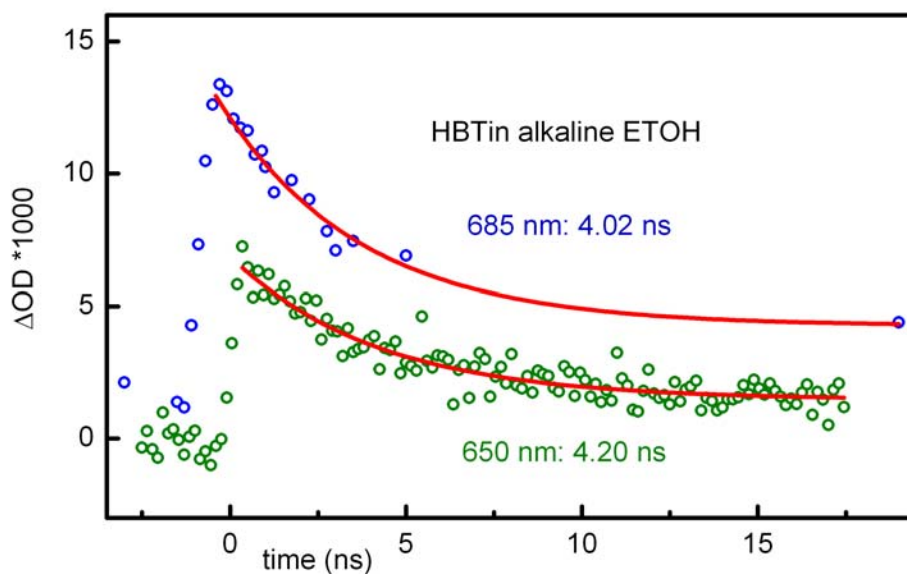


Abb. E7: Photoinduzierte Absorptionsänderung von HBT in basischem Ethanol auf der Nanosekunden Skala abgefragt mit gepulsten Laserdioden bei 650 nm (grün) und 685 nm nach fs Anregung bei 386 nm. Zur besseren Darstellung wurde die Zeitkurve bei 685 nm um 1 ns und 2 mOD verschoben.

Anhang 1

Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10-femtosecond pulses

Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle

Review of Scientific Instruments 75, 2323 - 2327 (2004)

Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 femtosecond pulses

I. Z. Kozma,^{a)} P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, and E. Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

(Received 6 February 2004; accepted 12 April 2004; published online 21 June 2004)

An optical pulse autocorrelator is described which allows online measurement of femtosecond pulse profiles of tunable light sources having 100 Hz–10 kHz repetition rates. The device is capable of dispersion-free noninterferometric measurement of pulse durations ranging from about 100 to sub-10 fs. The applicability of the device is demonstrated in the wavelength range from 420 to 1460 nm. The time delay is scanned with a simple open-loop piezoceramic translator, which is interferometrically calibrated. The accuracy of the device is verified by comparing an autocorrelation trace of a 10 fs pulse with the autocorrelation computed from a zero-additional-phase-spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction (ZAP-SPIDER) measurement in the visible region. Its compact design and high sensitivity make the autocorrelator an ideal tool for the diagnostics of tunable ultrashort pulses. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1764615]

I. INTRODUCTION

Noncollinearly phase matched optical parametric amplifiers (NOPAs) pumped by the blue light of a frequency doubled Ti:sapphire regenerative amplifier have become a practical source of ultrashort light pulses that are continuously able to be tuned in the visible and near infrared (NIR) spectral regions.^{1,2} These pulses are routinely compressible to a duration well below 20 fs and are used in multicolor pump–probe experiments of ultrafast photophysical and photochemical processes with high time resolution. There is a need for instrumentation that makes characterization of the temporal profiles of these pulses fast and reliable. Second-harmonic autocorrelation is the most straightforward approach by which to measure the time dependent intensity of an ultrashort pulse. This method allows one to determine the pulse duration with reasonable accuracy and, with the help of the pulse spectrum, to estimate the magnitude of the chirp. Frequency resolved optical gating (FROG)³ and spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction (SPIDER)⁴ are two methods capable of complete electric field characterization, but they require complex setups and elaborate mathematical retrieving procedures. Intensity autocorrelations, on the other hand, provide sufficient information for the determination and optimization of the NOPA output for spectroscopic applications.

We propose a new autocorrelator design for precise measurement of the NOPA output and other visible and NIR sources with pulse lengths below 100 fs. In the course of development the following requirements were kept primarily in view: (1) the device should be functional in the entire tuning range of the NOPA with minimal modification, (2) it should have high sensitivity and should enable real-time pulse-duration evaluation of sources having 100 Hz–10 kHz

repetition rates, (3) it should be simple and compact in construction, which is easily repositioned in the experimental setup, and (4) it should be dispersion free, that is, the pulse that is measured should be identical to the incoming pulse. In this article a detailed description of the design principles and our experimental setup is given, which will enable any experienced experimentalist to build his/her own unit.

II. AUTOCORRELATOR DESIGN

A. Nondispersive optical arrangement

For temporal characterization of femtosecond pulses with frequencies in the visible and NIR spectral regions an amplitude splitting interferometer in conjunction with a second-harmonic crystal is commonly used.⁵ This approach relies on the use of a beam splitter to create two pulse replicas, which are subsequently recombined after properly controlling their optical path. The most demanding requirement for precise autocorrelation of extremely short pulses is dispersion-free operation. The temporal broadening that a femtosecond pulse suffers as it propagates through dispersive optical elements, like the beam splitter substrate, is comparable to the original length of the pulse, thus often the results of pulse duration measurements are seriously falsified by the measuring device itself. This problem is particularly acute at wavelengths much shorter than the typical 800 nm output of Ti:sapphire lasers.

Recently, various autocorrelator schemes were developed that avoid the use of conventional beam splitters. Use of a transmission grating as a beam splitter in an interferometer was proposed for dispersion-free operation.⁶ Another approach is to replace the beam splitter by a two-part mirror, presuming transversal coherence.⁷ Two interferometric autocorrelator designs were developed and demonstrated in the IR and visible spectral regions based on this principle. The two identical pulse replicas are created by spatial splitting

^{a)}Electronic mail: ida.kozma@physik.uni-muenchen.de

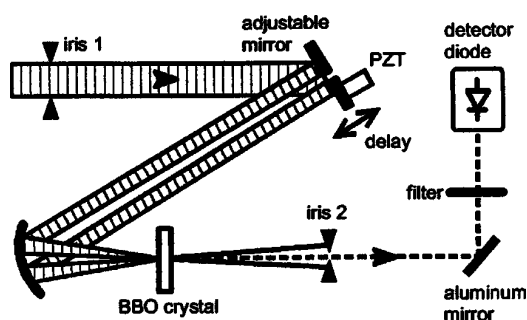


FIG. 1. Schematic of the autocorrelator design.

using a pair of split mirrors, and the optical delay line is replaced by slight translation of one of the half mirrors along the beam path.^{8,9}

A schematic of our dispersion-free all-reflective autocorrelator optical arrangement that utilizes this concept is presented in Fig. 1. The pulse enters the autocorrelator through an iris and two replicas of it are reflected off the half-mirror pair with protected silver coating (LINOS, RAGV coating).¹⁰ The gap between the mirrors is set to as small as 300 μm and the input beam chosen has a diameter of at least 3 mm. One half mirror is fixed on an adjustable mirror mounting and the other on a piezoceramic translator (PZT), which scans the optical delay. An aluminum coated off-axis parabolic mirror (50.8 mm focal length and 30° reflection angle) focuses the two replicas into one common spot in a thin beta barium borate (BBO) crystal (25–100 μm thick) under a small angle. When there is temporal overlap between the two replicas a sum frequency optical signal is generated in between the two second-harmonic generation (SHG) signals that result from individual beams. A plane UV-enhanced aluminum mirror (LINOS, RAL-UV coating)¹⁰ directs this correlation signal onto the surface of a silicon photodiode. A second iris behind the BBO crystal blocks the fundamental light beams and the frequency doubled beams, while a color filter placed before the detector ensures spectral filtering of the remaining fundamental light.

The autocorrelator is very compact, the whole device including signal detection and drive voltage generation electronics for the PZT is contained in a 17×24×9 cm³ box.

Output signals are typically generated from input pulse energies of some 100 nJ. Higher energies would saturate the nonlinear crystal and the detector and lead to broadened autocorrelation traces. The high sensitivity allows the autocorrelator to be used as an online monitoring device since the input requirement can easily be obtained from a low power pick-off beam by reflecting off an uncoated wedge plate as the remainder of the pulse propagates through the plate. A second substrate of the same thickness should be inserted in the path of the beam before the autocorrelator to ensure that the same amount of dispersion is introduced into both the measured pulse and the one arriving at the spectroscopic experiment.

B. Operation in different wavelength regions

In the autocorrelator a BBO crystal is used as a frequency doubling crystal due to its favorable characteristics,

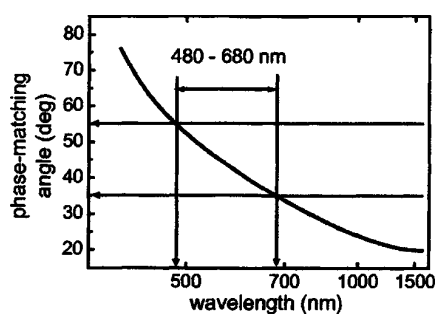


FIG. 2. SHG phase matching angle dependence on the input radiation wavelength for a BBO crystal. The arrows indicate the wavelength range where a crystal cut at 45° can readily be used.

such as its broad phase-matchable SHG range, wide transmission region, large effective SHG coefficient, high optical homogeneity, and additional good mechanical and physical properties. The nonlinear activity necessary for autocorrelation measurement exists over a finite spectral range for a particular cutting angle of BBO crystal. By choosing crystals with the appropriate cut angle and orientation, autocorrelation measurements can be performed down to a pulse center wavelength of about 420 nm and well into the NIR. We found that a crystal cut angle that deviates from the calculated phase matching angle for the input radiation wavelength by less than 10° (internal, corresponding to 15° external) is well suited for standard laboratory use when no tuning is achieved by proper tilting of the crystal. For example, a BBO crystal cut at 45° can be used for a range of angles that phase match between 480 and 680 nm, as illustrated in Fig. 2. This means that for complete coverage of the visible and NIR two or three crystals are needed that have a difference in cut angle on the order of 20°.

For extremely short pulse durations crystals as thin as 25 μm should be used to phase match the whole spectral bandwidth of the pulse. It has, however, been shown that the use of thicker crystals does not alter the result of the autocorrelation measurement too severely when the pulse is close to a Fourier limited Gaussian shape.¹¹ Therefore the use of a 100 μm crystal with its higher efficiency and better availability is frequently acceptable.

With a high spatial quality input beam and proper alignment the iris behind the SHG crystal is sufficient to suppress all unwanted contributions to the photodiode signal. In routine use the spectral filtering incorporated into the autocorrelator helps to separate the autocorrelation signal from fundamental light. It has to be adapted when the wavelength of the light measured is changed by a large amount. The color filter has to transmit the SHG spectrum and must at the same time suppress fundamental light as much as possible. Figure 3 shows spectral transmission curves of standard color glass filters (Schott Glass Technologies, Inc. and Optima, Inc.¹⁰), which continuously cover the tuning range from 470 to 1200 nm and overlap by several tens of nm. For the transmission we chose 30% as a minimum criterion and suppression must be better than 1%.

From 1200 nm upward the spectral sensitivity of a silicon diode is practically zero, therefore the detection itself

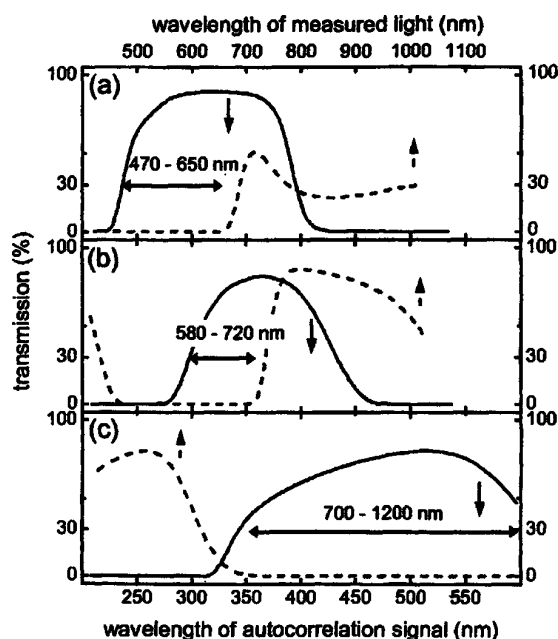


FIG. 3. Transmission curves of color filters used for spectral filtering of fundamental light from the autocorrelation signal: (a) 3 mm UG 5 for 470–650 nm; (b) 2 mm ZB-3 for 580–720 nm; and (c) 1 mm BG 18 for 700–1200 nm. The dashed curves correspond to the wavelength of fundamental light (values shown on the top axis) and the solid curves to the frequency doubled light (bottom axis).

filters out the fundamental wavelength, and no additional spectral filtering is necessary.

Color glass filters that are useful for input wavelengths below 470 nm are not available to the best of our knowledge and dielectric filters with UV transmission and blue blocking are only slowly emerging. If the spatial filtering is not sufficient in this operating range, solar blind detectors like SiC or GaN photodiodes can be used successfully and/or an UV-transmitting polarizer can be added to block visible light that is polarized orthogonally to the UV.

C. Data acquisition and real-time evaluation

We use a standard desktop or laptop computer with a LABVIEW software for acquisition and evaluation of the data and real-time display. An analog to digital (A/D) card continuously samples the diode signal and the drive voltage of the PZT for every single laser shot. Display and evaluation of data collected are performed parallel to acquisition. These requirements demand that the A/D card has sufficient on-board memory and intelligence to respond to a triggering signal every 1 ms or less with timing accuracy on the order of 100 ns. We tested various boards and found some (PCI-MIO-16E-4, PCI-6013, and DAQ Card 6024E, National Instruments Co.¹⁰) but not all of them to be suitable.

A commercial integrating photodiode module (PDI-400-1-P-UV; Becker & Hickel GmbH¹¹) based on a UV-sensitive silicon photodiode provides high sensitivity over the whole operating range and is suitable for detecting SHG signals down to a few fJ. This detector integrates nearly background free on the μ s time scale. The output signal displays a maximum at about 1.5 μ s after the light pulse and a minimum at

about 6 μ s. Thus, it is possible to read its signal with the A/D board without an additional external gated integrator just by ensuring appropriate delay between the signal maximum or minimum and the trigger provided by the laser system or an additional triggering detector.

The PZT (PZ100 Piezosystem, Jena GmbH¹⁰) is operated in open-loop mode. Its drive voltage is generated at a frequency of about 2 Hz with an integrated wave form generator circuit (ICL 8038) and amplified by a factor of 30 with a piezo amplifier (5V10 OEM, piezosystem Jena GmbH¹⁰), a small box which can be integrated in the autocorrelator housing. The repetition rate for the measurement of one autocorrelation trace is given by the 2 Hz drive voltage frequency. This allows online alignment of the autocorrelator and the compressor for laser systems with pulse repetition rates down to 100 Hz. Depending on the length of the pulses being analyzed, the drive voltage can be switched between the whole PZT travel range of 80 μ m or to a small fraction (22 μ m) to get a sufficient number of nonzero data points even for extremely short pulses. The full scanning range of the PZT corresponds to a time delay of 500 fs, which determines the upper limit of the pulse duration that can be measured with the device to about 150 fs.

The PZT voltage read in parallel to the diode signal is converted into time delay using a prerecorded calibration curve, which ensures accuracy of the order of 100 nm. For evaluation, only data belonging to the rising (slow) drive voltage of the PZT are selected. For every 20 drive voltages a linear fit is computed and used to detect the edges and the sign of the drive voltage. Whenever the data for a rising drive voltage are complete the whole set of drive voltage and signal data points is displayed and a Gaussian curve is fitted to the autocorrelation data using the Levenberg–Marquardt algorithm. The final pulse duration is computed from the fit parameters assuming a Gaussian or sech² pulse shape. If the dataset is noisy an averaging mode of the software is available [the signal data acquired are fitted and averaged into a reasonable number (425) of equidistant bins spread over the complete digitizing range of the drive voltage channel].

III. CALIBRATION

A key issue in autocorrelation measurements is precise calibration of the time axis. The setup presented can be interferometrically calibrated under exactly the same conditions as those in pulse length measurement. A continuous wave HeNe laser is coupled into the autocorrelator with the help of the two irises so as to have the same geometry as that when characterizing pulses. The off-axis parabolic mirror is temporarily replaced by a long-focal-length lens ($f = 500$ mm), which focuses the image from the split mirror onto a pinhole ($d = 30$ μ m) that is smaller than the focus diameter. Thereby the fundamental Gaussian mode (TEM₀₀) is recovered from the two beams distorted by the split mirror. Since they originate from the same input beam, both fundamental modes are identical and the light reflected from the left and right parts of the split mirror interferes despite their initial spatial separation. A standard silicon photodiode records the temporal interference pattern while the PZT op-

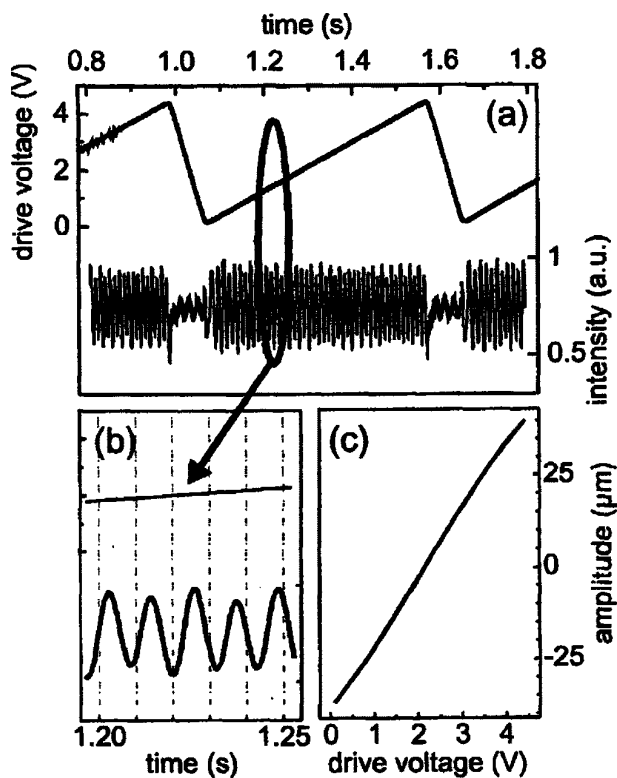


FIG. 4. Calibration of the time delay: (a) the drive voltage and the interferogram measured as a function of time, (b) enlargement of the same traces; due to the high number of measurement points the well-resolved fringes are more discernible, and (c) the effective dynamic behavior of the PZT calculated from the interferogram.

erates under normal 2 Hz dynamic conditions [see Figs. 4(a) and 4(b)]. The interferogram is evaluated with a phase extracting Fourier transform and filtering technique known from interferometry¹² and SPIDER.⁴ With the HeNe wavelength known the optical phase can be easily converted into the PZT position versus PZT drive voltage, including the effect of angular deflection. The calibration scheme therefore essentially determines the dynamic PZT behavior and hysteresis exactly under measurement conditions. The PZT dynamics that belong to the rising part of the drive voltage is fitted by a third-order polynomial and the coefficients are used for time axis calibration in the measurement software. The curve that shows the dynamic behavior of a PZT obtained from the calibration is depicted in Fig. 4(c).

The nominal maximum travel of the PZT of 100 μm under static conditions is reduced to about 80 μm in 2 Hz operation. Without the calibration a seriously erroneous pulse length would be determined. With calibration open-loop operation yields precise measurement and there is no need for an expensive strain gauge or feedback system.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

As a source for ultrashort pulses at various wavelengths we used NOPAs with one or two amplification stages pumped by 1 and 3 kHz Ti:sapphire amplifiers (CPA 2001 and CPA 2061, Clark-MXR, Inc.). The NOPA provides conveniently tunable 10–50 fs pulses from 450 to 1600 nm.^{2,13}

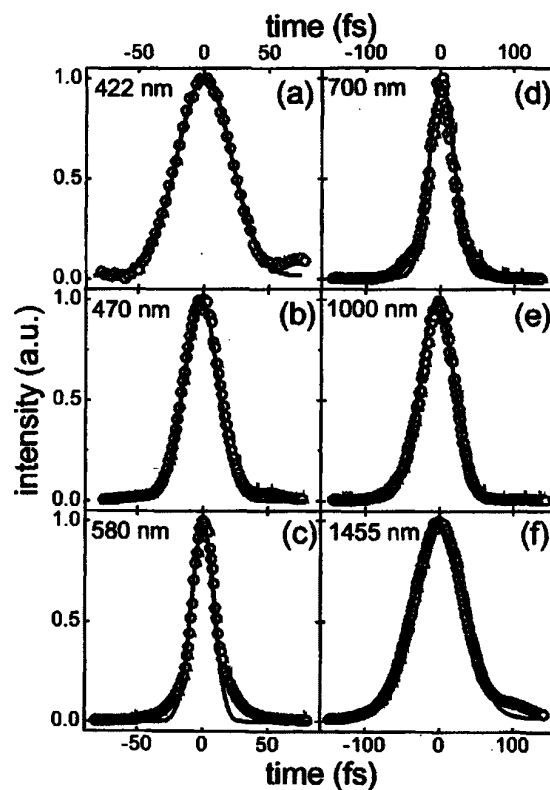


FIG. 5. Autocorrelation signals of femtosecond pulses that have various center wavelengths: the pulse widths obtained were (a) 31.0 fs at 422 nm, (b) 20.5 fs at 470 nm, (c) 14.6 fs at 580 nm, (d) 24.6 fs at 700 nm, (e) 33.6 fs at 1000 nm, and (f) 53.1 fs at 1455 nm.

Chirped sum frequency mixing of the NOPA pulses with the NIR pulses of the Ti:sapphire amplifier extends the tuning range to the 295–450 nm range.¹⁴ The compression schemes used to obtain short pulses in various wavelength regions are described in the next paragraph. A fraction of these compressed pulses was coupled into the autocorrelator after reflection off the front surface of an uncoated fused silica wedge.

Figure 5 shows typical signals from the autocorrelator measured with pulses that have various center wavelengths. The pulse width values were evaluated from the full width at half maximum (FWHM) of the intensity autocorrelation traces based on the deconvolution factor of 1.543 for the sech^2 pulse profile and are summarized in the Fig. 5 caption.

To generate ultrashort pulses at 422 nm, the NOPA output pulses were sum frequency mixed with the chirped Ti:sapphire pulses and passed through a special UV prism compressor.¹⁴ This was the shortest wavelength measured with the autocorrelator and it is close to the lowest phase-matchable wavelength for SHG with a BBO crystal. The BBO crystal was 100 μm thick and cut at 70°. For this spectral region we did not find a commercially available broadband filter. Although the silicon diode is sensitive to both fundamental light and the autocorrelation signal, spatial filtering was sufficient to obtain an autocorrelation trace with good quality, as shown in Fig. 5(a).

At 470 and 580 nm a standard fused silica prism compressor was used, the spectral filtering was done with a

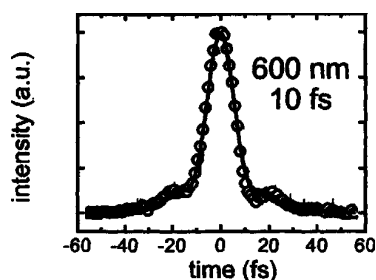


FIG. 6. Comparison of a measured autocorrelation trace (dots) of a 10 fs pulse at 600 nm with an intensity autocorrelation (solid trace) computed from the pulse shape obtained in a ZAP-SPIDER measurement (Ref. 16).

3-mm-thick UG 5 (Schott) filter, and a 50 $\mu\text{m}/55^\circ$ BBO crystal was used [see Figs. 5(b) and 5(c)]. A SF10 prism pair compressed the pulses at 700 nm, and a 1-mm-thick ZB-3 filter (Optima) and a 50 $\mu\text{m}/35^\circ$ BBO were used in the autocorrelator [Fig. 5(d)]. At longer wavelength no compressor is necessary to obtain pulses with 30–50 fs duration.¹³ At 1000 nm a 1-mm-thick BG 18 (Schott) filter was used [Fig. 5(e)], and at 1455 nm [Fig. 5(f)] the autocorrelation signal was recorded without spectral filtering. In both cases a 100 $\mu\text{m}/30^\circ$ BBO crystal was used.

The curves are of good quality throughout the tuning range of the device demonstrated, from the blue to the NIR wavelength range. The only modification of the setup that is necessary is to change the doubling crystal and to change the appropriate filter in front of the silicon diode.

To prove the accuracy of our measurements, the NOPA was tuned to 600 nm and compressed in a prism sequence with a deformable end mirror¹⁵ down to 10 fs. Optimization of the compressor was done using a zero-additional-phase (ZAP)-SPIDER.¹⁶ An intensity autocorrelation was computed from the ZAP-SPIDER pulse shape (see Fig. 6, solid trace). An autocorrelation measurement of the same pulse was performed independently (see Fig. 6 dots), using a 25-

μm -thick BBO crystal with a 35° cut angle. Care was taken to have a comparable path length in air from the NOPA to both points of interaction. The traces obtained with the two complementary techniques are in precise agreement and even the weak satellites that are a result of the steep spectral profile of the pulse are reproduced well.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation to Andreas Böck and Christian Homann for expert technical assistance. One of the authors (I.Z.K.) acknowledges financial support from the Alexander von Humboldt Stiftung.

- ¹T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- ²E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B71**, 457 (2000).
- ³R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krum-bügel, and B. A. Richman, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
- ⁴C. Iaconis and I. A. Walmsley, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 501 (1999).
- ⁵J.-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni, *Appl. Opt.* **24**, 1270 (1985).
- ⁶E. Goulielmakis, G. Nersisyan, N. A. Papadogiannis, D. Charalambidis, G. D. Tsakiris, and K. Witte, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B74**, 197 (2002).
- ⁷A. Euteneuer, H. Giessen, and M. Hofmann, U.S. Patent No. 6,671,053, International Patent No. WO 00/77482 A1 (led 21 December, 2000).
- ⁸E. Constant, E. Mevel, A. Zair, V. Bagnoud, and F. Salin, *J. Phys. IV* **11**, 537 (2001).
- ⁹H. Mashiko, A. Suda, and K. Midorikawa, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B76**, 525 (2003).
- ¹⁰The mention of vendor names and model numbers is for technical communication purposes only and does not necessarily imply recommendation of these units, nor does it imply that comparable units from another vendor would be any less suitable for this application.
- ¹¹A. M. Weiner, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19**, 1276 (1983).
- ¹²M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 156 (1982).
- ¹³J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **25**, 180 (2000).
- ¹⁴I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Express* **11**, 3110 (2003).
- ¹⁵P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B74**, S219 (2002).
- ¹⁶P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **29**, 210 (2004).

Anhang 2

Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups

U. Schmidhammer, S. Roth, A. A. Tishkov, H. Mayr, E. Riedle

Review of Scientific Instruments 76, 093111 (2005)

Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups

U. Schmidhammer,^{a)} S. Roth, and E. Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

A. A. Tishkov and H. Mayr

Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität, München Butenandtstr. 5–13 (Haus F), 81377 München, Germany

(Received 18 July 2005; accepted 8 August 2005; published online 13 September 2005)

Two new transient absorption measurement techniques are described which use commercially available pulsed laser diodes or high-power light-emitting diodes (LEDs) as monitoring beam. The semiconductor devices substitute the probe in a kilohertz-repetition-rate ultrafast pump-probe setup. A fully functional and highly compact laser flash photolysis system reaching the nanosecond to millisecond time scale is thereby added to a state-of-the-art femtosecond system. The sample is excited with UV-Vis tunable femtosecond pulses, and for the electronically synchronized probing light either subnanosecond pulsed laser diodes for selected wavelengths or LEDs covering the visible to near infrared and UV regions are used. The applicability and reliability of the devices are demonstrated for various probe wavelengths in the visible by the investigation of excited-state decay or photoinduced bimolecular reactions. The time resolution is found to be 400 ps for the pulsed laser diodes and a few nanoseconds for the LEDs. This provides overlap to the accessible time range of the ultrafast pump-probe experiment. In this way full reaction cycles of photo-physical or -chemical processes can be monitored with identical excitation conditions. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2047828]

I. INTRODUCTION

Photosensitive biological or chemical systems are of great interest in various fields of research. To study their photo-physical or -chemical reaction and relaxation processes, time-resolved transient absorption spectroscopy is a powerful and widely used technique. The investigated molecules are excited by a short light flash, typically a laser pulse, to populate an electronically excited state which then develops—possibly via several intermediate states—to the final state of the system. The dynamics of these states is probed by a second light source that records the photoinduced transmission changes.

Ultrafast pump-probe spectroscopy uses laser pulses derived from a single femtosecond laser source and delayed relative to each other by varying the optical paths.¹ This technique reaches the time scale directly following the absorption of the excitation photon from a few femtoseconds up to some nanoseconds. It thus provides information on the first processes of the reaction cycles and the build up of states that already have their final conformation within the accessible time. However, some systems still change their conformation, decay by radiation, or undergo bimolecular processes on the nanosecond up to the second time scale.

Flash photolysis spectroscopy gives insight into the transient behavior on the latter time regimes.^{2,3} Nowadays, the excitation flash is typically an excimer laser or the second or

third harmonic of a Nd:YAG (yttrium aluminum garnet) laser.^{4–6} Tunability can be achieved with an additional dye laser or an optical parametric amplifier. As probe light mostly a pulsed xenon lamp is used, exposing the sample to several 10 mJ of light energy within a few microseconds and a spectral distribution from the UV to the near infrared. After passing through the sample, the probe light is dispersed and detected by a photomultiplier or charge-coupled device (CCD). The time resolution is usually limited to a few nanoseconds either by the pulse length of the pump, by the response of the detection, and/or the electronic synchronization between the pump and the detection.

We present new laser flash photolysis techniques based on the combination of the excitation source of a state-of-the-art femtosecond pump-probe setup with light-emitting semiconductor devices as monitoring beams. Substituting the usual femtosecond probe by one of these small-sized and easy-to-handle light sources allows the construction of simple and compact setups that extend the measuring capability to the nanosecond, microsecond, and millisecond time regimes. The same pump source is used on both time scales, guaranteeing identical excitation conditions and thus identical excited-state populations. To excite with the same femtosecond pump pulse is also an important issue concerning nonlinear excitation processes, i.e., multiphoton absorption. Moreover, the use of a noncollinearly phase-matched optical parametric amplifier^{7–9} (NOPA) and its frequency-doubled or sum-frequency-mixed¹⁰ output provides full tunability from the UV to the infrared and provides maximum adaptation of

^{a)}Electronic mail: Ulrich.Schmidhammer@physik.uni-muenchen.de

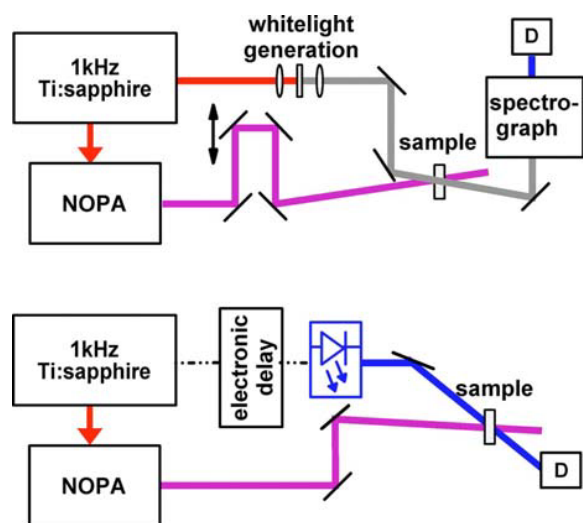


FIG. 1. Upper panel: typical femtosecond broadband spectrometer. The 1 kHz Ti:sapphire laser (red beams) pumps both the excitation source (purple beams) and the continuum (grey beam) used for wavelength-selected probing. The pump-probe delay is set mechanically. D: photo detector. Lower panel: pump-probe setup for ns, μ s, and ms kinetics. Subnanosecond pulses from a laser diode (blue beam) are electronically delayed and used to probe the changing transmission of the sample.

the excitation source to the spectroscopic features of the sample under investigation. The advantage of the light-emitting semiconductors in contrast to the classical probe sources lies in their stability, narrow bandwidth, and well-defined output power. This combination minimizes the stress to the sample and renders any probe-induced photochemistry negligible.

There are two approaches for entering the nanosecond to millisecond time regime starting from a femtosecond laboratory: pulsed laser diodes or high-power quasi-cw light-emitting diodes (LEDs) can be used as probe light. Since the pulsed laser diodes emit pulses of just a few 100 ps duration, a time-integrated detection of the probe light can be used like in the femtosecond pump-probe spectrometer to achieve subnanosecond temporal resolution. For the quasi-cw LEDs the temporal resolution is achieved by gated detection or simultaneous timed-resolved recording of the photosignal in a high-speed digital oscilloscope. In this paper a detailed description of the two methods and the corresponding experimental setups is given, which should enable any experienced experimentalist to build his own unit.

II. DESIGN WITH A PICOSECOND-PULSED LASER DIODE

A. Design principle

A typical modern femtosecond pump-probe spectrometer (see upper panel of Fig. 1) is based on an amplified Ti:sapphire laser system that provides 100 fs pulses at a pulse repetition rate of 1 kHz. Nonlinear frequency conversion is used to supply pump pulses at the desired visible or UV wavelength. In our laboratory this conversion is performed with a NOPA.^{7–10} The probe light can either be provided by a second NOPA or white-light generation in a bulk material,

e.g., a sapphire plate. For this latter case a spectrograph is then used to select the desired probe wavelength and finally, the electronic signal is produced in a photodetector (D). The temporal delay between the pump and probe light is achieved by a mechanical change of the beam paths.

In the described configuration the probe beam can readily be replaced with the output of a subnanosecond pulsed laser diode (see lower panel of Fig. 1). The good beam quality of such a device requires no serious modification of the optical layout. The temporal delay can now be generated electronically and no spectrograph is needed, since the laser diode is inherently narrow band.

B. The optical arrangement and electronic delay

The recent developments in the field of pulsed laser diodes offer now a variety of these devices operating at selected wavelengths from the UV to the near infrared (NIR) with pulse durations below 100 ps and pulse energies of several tens of picojoules. The use of these small packaged pulsed laser diodes (we use uncooled units LDH-P-650 or LDH-P-685; PicoQuant GmbH)¹¹ with its good beam quality enables switching from the femtosecond setup to longer time scales without any additional optics: The laser diode head is simply placed in the optical path of the femtosecond probe beam (for further details of a typical femtosecond experimental setup see Ref. 12). The laser diode is synchronized with the kilohertz source (CPA 2001; Clark-MXR)¹¹ of the pump beam by a delay generator (DG535; Stanford Research Systems, Inc.)¹¹ that triggers the driver of the laser diode [PDL 800-B; PicoQuant GmbH (Ref. 11)]. This trigger can be delayed electronically via a computer-controlled general purpose interface bus (GPIB) card and constitutes the necessary variable time delay between pump and probe. A simple change of the laser head which is available at selected wavelengths between 375–470 nm and 635–1550 nm allows a quick change of the probe wavelength. The correct choice of detection wavelength is facilitated by the previous recording of a transient spectrum at 1 ns delay with the femtosecond broadband spectrometer.

C. The data acquisition and evaluation

The pump-induced change of the optical density $\Delta OD(\Delta t)$ of the investigated molecular system is obtained similar to the typical femtosecond pump-probe experiment: for each delay Δt between pump and probe, the intensity of the probe pulse behind the sample is recorded once with the pump pulse applied and for the next shot with the pump pulse blocked by a chopper wheel. The sample attenuates the initial probe signal I_o to $I_{\text{unpumped}} = I_o \times 10^{-OD}$. In addition, the pump pulse induces a time-dependent change in the optical density and the recorded signal is $I_{\text{pumped}}(\Delta t) = I_o \times 10^{-(OD+\Delta OD)}$. This allows the determination of the change in optical density as

$$\Delta OD(\Delta t) = -\log(I_{\text{pumped}}(\Delta t)/I_{\text{unpumped}}).$$

Due to the good shot-to-shot stability of the laser diode, no reference beam has to be used. In order to distinguish the signal of the pumped sample from the unpumped signal, part of the pump pulse is monitored behind the chopper wheel.

The pump and probe pulses are detected by a commercial integrating photodiode module (PDI-400-1-P-UV; Becker&Hickel GmbH)¹¹ based on an UV-sensitive silicon photodiode, which provides high sensitivity of about a few femtojoules over the whole operating range. The detector integrates nearly background-free on the microsecond time scale with a maximum output signal at 1.5 μ s after the light pulse. At this maximum the photodiode output of both the pump and the probe are collected by a gated integrator (SR250; Stanford Research Systems, Inc.)¹¹ and converted into signals stable for several 100 μ s, which are, in turn, read into the personal computer by an analog-to-digital (A/D) card triggered several 100 μ s after the zero delay time. As the laser diode probes at selected delays relative to the pump, the gate of its corresponding integrator has to be shifted simultaneously. This is ensured as for the laser diode driver by the computer-controlled delay generator. It should be emphasized that the signal gating does not determine the temporal resolution of the measurement, but only serves to digitize the maximum of the integrating photodetector signal.

We use a standard desktop or laptop computer with a home-written LABVIEW software for acquisition and evaluation of the data. The A/D card is set to work continuously to sample the diode signals of pump and probe every millisecond, corresponding to the 1 kHz repetition rate of the laser system. The display and evaluation of the collected data are performed parallel to the acquisition. These requirements demand that the A/D card has sufficient onboard memory and intelligence to respond to a trigger signal every 1 ms or less with a timing accuracy on the order of 100 ns. We tested various boards and found some (PCI-MIO-16E-4, PCI-6013, and DAQ Card 6024E; National Instruments Co.),¹¹ but not all of them suitable.

D. Experimental results and application limits

The original application of the laser flash photolysis spectroscopy is the time-resolved observation of bimolecular reactions triggered by the "laser flash" that generates photochemically one of the educts.^{2,3} We verified the reliability of our setup also with this kind of photochemistry, considering as example the reactivity of diarylcarbenium ions Ar_2CH^+ towards some inorganic anions.^{13,14} By means of broadband femtosecond spectroscopy, we were also able to resolve the photoinduced dissociation process providing the diarylcarbenium ions: after exciting the diarylmethyl derivatives $\text{Ar}_2\text{CH}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{SCN}$ and NO_2) in the UV with the identical pump source¹⁵ as for the measurements beyond 1 ns, the absorption bands of the diarylcarbenium ions Ar_2CH^+ arise within some hundred femtoseconds.

These sharp absorption bands [full width at half maximum (FWHM) ~ 30 nm] of the diarylcarbenium ions with center wavelengths typically between 580 and 645 nm disappear during the successive bimolecular reaction with the anion. We monitored this decay either with the laser diode at 655 nm for conveniently absorbing cations or with high-power LEDs chosen according to their center wavelength (for the latter, see Sec. III C). As an example, Fig. 2(a) shows the photoinduced reaction of $(\text{dpa})_2\text{CH}^+$ (here and in the following abbreviations are used as in Ref. 14) at the S termi-

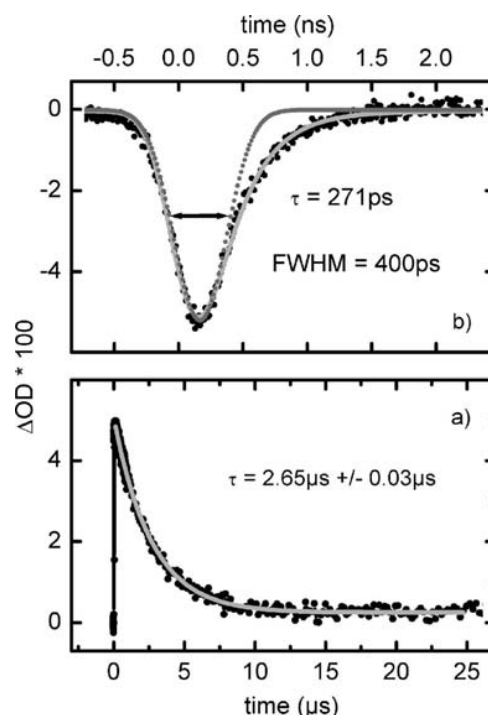


FIG. 2. (a) Reaction of $(\text{dpa})_2\text{CH}^+$ photolytically generated at 300 nm with the thiocyanate ion ($[\text{SCN}^-]=1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$) in MeCN probed with a pulsed laser diode at 655 nm. (b) Decay of stimulated emission of the dye Pyridine1 in EtOH excited at 386 nm and probed with a pulsed laser diode at 655 nm. The increase of the signal corresponds to the response function of the system and its full width at half maximum is 400 ps assuming a Gaussian behavior (dashed curve).

nus of the thiocyanate ion (SCN^-). As the concentration of the anion ($[\text{SCN}^-]=1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$) was several orders larger than $[(\text{dpa})_2\text{CH}^+]$, the reaction can be treated as a pseudo-first-order process. The displayed curve can be fitted by a single-exponential decay with $\tau=2.65 \mu\text{s}$ (corresponding to $k_{1\psi}=3.77 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), which is in good agreement with the known value of $\tau=2.5 \mu\text{s}$ for this anion concentration.¹⁶ The small discrepancy can be explained by the low statistics in the case of the classical single-shot measurement compared to an average of 200 shots for each of the 700 measurement points of the curve presented here. The remaining small socket is due to the relatively low value of the equilibrium constant for the conversion of $(\text{dpa})_2\text{CH}^+$ into $(\text{dpa})_2\text{CH}-\text{SCN}$.¹⁶

If there is a product of the photoinduced reaction remaining after 1 ms like in the example shown, the sample has to be exchanged completely between two laser shots to avoid contributions of the ground or excited state of this product. To this aim a flow cell is used, reducing the accessible time to a few 100 μs . To reach the time scale beyond this limit, it is necessary to decrease the repetition rate of the excitation source by using additional chopper wheels and adapting the flow velocity of the sample.

At short times the accessible range of kinetics is given by the length of the laser diode pulses and/or the electronic synchronization of the excitation source and the detection. The manufacturer specifies the pulse length to be between 50 and 150 ps FWHM depending on the adjusted pulse energy

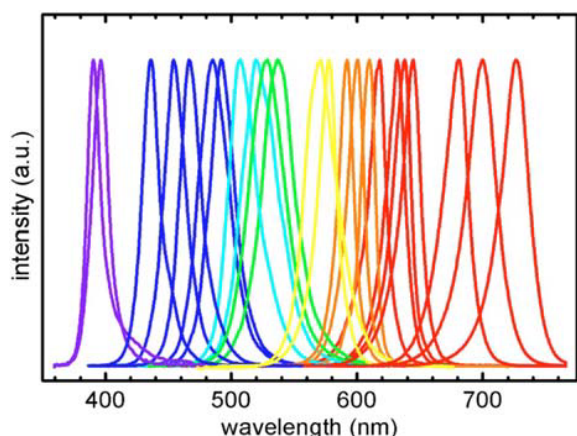


FIG. 3. Spectral intensity distribution of visible high-power LEDs available at low cost from different suppliers. For clarity only a selected number of the existing LEDs are displayed.

with an increasing wing to nanosecond times. The precision of the synchronization is limited by the electronic jitter of the delay generator and the trigger output of the CPA. The jitter of the diode laser driver itself is specified to be <40 ps. To verify the effective time resolution of the system, we investigated the decay of the stimulated emission of Pyridine¹⁷ after excitation at 386 nm [Fig. 2(b)]. Probing with the femtosecond broadband pulses at 655 nm instead of the laser diode pulses reveals a biexponential decay with $\tau_1=21$ ps and $\tau_2=265$ ps and about equal amplitudes. Figure 2(b) shows that the second decay component can be well resolved by the laser diode setup by averaging over 200 shots for each of the 330 measuring points. To fit the curve we convoluted a single-exponential decay with a Gaussian apparatus function. Starting with all the parameters set to be reasonable but freely variable, we found the decay time to be $\tau=271$ ps, in excellent agreement with the result of the femtosecond setup. The apparatus function is found to have a FWHM of 400 ps, corresponding to the time resolution of the overall system.

With a pump pulse energy of the order of $1 \mu\text{J}$ as utilized in the experiments and a probe pulse energy of 100 pJ corresponding to the upper operation limit of the laser diode, the ratio of excitation and monitoring beam energies is 10^4 . Thus a possible photochemistry induced by the probe light is negligible in contrast to classical laser flash photolysis setups, where the energy of the monitoring quasicontinuous light, e.g., up to 1 J, might even be larger than the one of the excitation pulse of 20 mJ.⁶

III. DESIGN WITH A HIGH-POWER LED

A. Design principle

Unfortunately, diode lasers are not yet available for extended parts of the visible spectrum. However, a variety of manufacturers (for example, Luxeon or Osram¹¹) offer a multitude of high-power LEDs at different wavelengths covering as a whole the entire visible (Fig. 3) and certain wavelengths in the near infrared and UV at low cost (~ 10 €). The devices can be operated very stably at about 1 W electrical input and thus provide on the order of 10^{17}

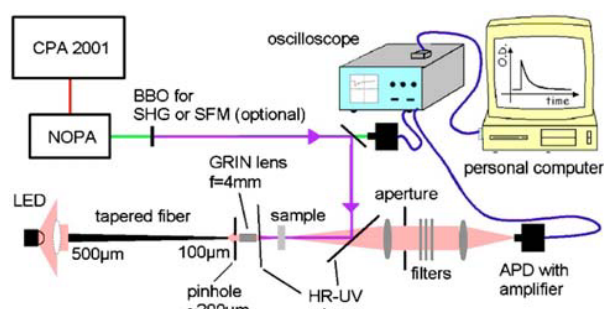


FIG. 4. Schematic of the laser flash photolysis design with a high-power LED as monitoring light. LED: high-power light-emitting diode, GRIN lens: gradient index lens, HR-UV: high-reflecting UV mirror with high transmission in the visible region, and APD: avalanche photodiode.

photons per second. These properties render the high-power LEDs an interesting alternative to the monitoring lamps used in the established laser flash photolysis setups.

High-power LEDs cannot yet be pulsed at the subnanosecond level and therefore a varied approach has to be used to obtain a high temporal resolution. The LEDs are operated quasi-cw and a time-resolved detection is used. The resolution is therefore given by the speed of the detection and the attainable sensitivity.

B. The optical arrangement

The monitoring beam of the change in absorption $\Delta OD(t)$ induced by a femtosecond pump source has to fulfill an additional requirement compared to the classical flash photolysis setup: only a few microjoules per pulse are available to excite the sample, and therefore the pump beam is focused hard to a beam waist radius of about $100 \mu\text{m}$ in order to generate a reasonable concentration of the investigated transient species. This demands that the radius of the monitoring beam has to be slightly smaller than $100 \mu\text{m}$ to achieve maximum signal values.

With a typical size of $1 \times 1 \text{ mm}^2$ of the quadratic active area of the LEDs, this specification cannot be satisfied by conventional optical elements. Instead, we direct the LED light through a fused silica fiber (TAS500/100UVA; FiberTech GmbH),¹¹ whose output core of $100 \mu\text{m}$ diameter is subsequently imaged to the plane of the pump focus (compare Fig. 4). This fiber is tapered with an input core diameter of $500 \mu\text{m}$ to couple in as much LED light as possible and to smooth the spatial and divergent nonuniformities of the LED with the taper's inherent mixing capability.

Moreover, the radiation pattern of the LEDs extends over a large solid angle. We tested three methods to collect and direct the light from the active area of the LED to the input core: (1) Positioning the LED as closely as possible to the fiber without any additional optics, (2) using an aspheric condenser lens with $f=15$ mm and a diameter of 17 mm to focus onto the fiber core, and (3) putting a gradient index (GRIN) lens with an operating distance of 0.23 mm and a numerical aperture of $\text{NA}=0.49$ almost directly on the active area of the LED by polishing down its dome to a plane in order to collimate as much light as possible to a radius as small as possible. The efficiencies of these three methods

differ depending on the particular LED characteristics such as size of the active area, radiation pattern, etc., but are all in the same order of magnitude. This points out the conflict between the two requirements the LED light has to fulfill at the fiber input for efficient coupling: a beam size similar to the fiber core and an incident angle fulfilling the condition of total internal reflection of the fiber.

Behind the tapered fiber a round, symmetric beam with well-defined divergence is obtained. To focus the fiber output a GRIN lens with a focal length of 4.5 mm (operating distance of 0.28 mm) is positioned at a distance of about 6 mm to the fiber. An aperture in front of the GRIN lens is used to cut off the part of the beam which cannot be imaged properly as it exceeds the numerical aperture of the lens ($NA=0.2$). By this arrangement the probing conditions at the sample position are defined to a beam waist radius of 100 μm with a Rayleigh length of about 1 mm and an available power of around 5 μW with continuous operation of the LED. The large losses (10^4) of probe photons arise mainly from the coupling of the LED light into the tapered fiber.

After passing through the sample the probe light is recollimated by a lens with $f=72$ mm and focused by a second lens with $f=50$ mm onto the detection system. To minimize the contribution from possible luminescence, an aperture slightly bigger than the probe beam and spectral filters can be positioned between the two lenses.

This optical setup of the monitoring beam and its detection can be easily arranged at the edge of the optical table of the femtosecond laboratory occupying only a size of $1.5 \times 0.1 \text{ m}^2$. Therefore the changeover from the femtosecond pump-probe spectrometer to the new laser flash photolysis setup can be implemented very fast by just adding a single additional mirror in the optical path of the femtosecond pump. This mirror steers the pump beam through a lens with $f=500$ mm to achieve a slightly bigger beam waist than that of the monitoring beam at the sample. The pump light is directed collinear to the probe light into the sample, but in the opposite direction as the distance between sample and GRIN lens is too small to position beam-steering optics there. This arrangement can be realized with a highly reflective mirror that reflects the pump and transmits the probe towards its detection. The anticollinear arrangement would seriously deteriorate the temporal resolution in a femtosecond experiment, but is quite acceptable for nanosecond times. To avoid damage to the fiber output, the part of the pump beam transmitted through the sample is blocked by another highly reflective mirror and thus hindered to be focused by the GRIN lens onto the fiber.

C. The data acquisition and evaluation

Due to the continuous character of the probing LED light, the whole trace of the photoinduced absorption change can be recorded for each excitation pulse—analogue to the single-shot mode of the classical laser flash photolysis spectroscopy. For the detection of the probing light we chose a Si-avalanche photodiode (APD) with an active diameter of 500 μm (SAE500S; LASER COMPONENTS GmbH)¹¹ directly soldered to the input connector of a high-speed current amplifier (HCA-200M-20K-C; FEMTO Messtechnik

GmbH).¹¹ This combination enables us to measure the continuous photon signal over the whole operating range with high sensitivity and signal-to-noise ratio and a response time limited by the current amplifier to about 10 ns. The signal in the magnitude of 100 mV is displayed and accumulated on a 500 MHz oscilloscope (TDS 640A; Tektronix)¹¹ terminated by 50 Ω . The data acquisition of the oscilloscope is triggered by the edge (1 ns rise time) of a saturated photodiode signal monitoring the pump pulse. Dividing the signal trace by the averaged value before zero delay time (or the trace recorded under the same conditions with the pump beam blocked) and taking the negative logarithm of this ratio yields the photo-induced change of the optical density $\Delta OD(t)$ of the investigated sample.

The combination of Si-avalanche photodiode and current amplifier is wrapped in aluminum foil to shield the sensitive electronics from the radio-frequency radiation generated by the high voltage used to switch the Pockels cell inside the femtosecond laser amplifier. The detected residual of this unwanted signal can be in the order of some 10 mOD and is not negligible on a measuring range below 1 μs for photo-induced absorbance changes in the same order. We eliminate this undesired superposition by subtracting the background, i.e., recording a time trace with the LED switched off, as both this background and the trace including the photoinduced absorbance contain the identical disturbing signature.

To optimize the number of photons available over the desired measurement time range and thus to decrease the shot noise and to optimize the dynamic range of the system, the LED can be run in pulsed operation with a multiple of the limit of continuous current and voltage. The pulsed LED driver—in our case a home-built unit based on a BD139 bipolar transistor—is controlled and synchronized with the excitation laser pulse via the delay generator. Both pulse duration and peak power, the current and the voltage, respectively, can be adjusted to the experimental needs providing photon numbers also sufficient for highest temporal resolution and sensitivity: already at a peak power of 6 W and a duty cycle of 5×10^{-2} (corresponding to an average power of 300 mW) there are 250 000 probing photons per 10 ns time unit available over a pulse duration of 50 μs , corresponding to a signal of ~ 350 mV on the oscilloscope. For this example the vertical resolution of the system is limited for a single shot to ~ 2 mOD by the 8 bit digitalization of the oscilloscope and not by the number of photons. Averaging over typically thousands of shots further increases the sensitivity.

D. Experimental results and application limits

The variety of high-power LEDs allowed us to measure the bimolecular reactions of the nitrite ion (NO_2^-) with a number of diarylcarbenium ions Ar_2CH^+ possessing different absorption spectra (see Ref. 18 for details and structural formulas of the chemical compounds). For each of the sharp absorption bands of the diarylcarbenium ions a suitable LED was found with a maximum deviation of its center emission wavelength of 5 nm relative to the center absorption wavelength. A change of the operating wavelength, i.e., the exchange of the LED, took just a few minutes since only the

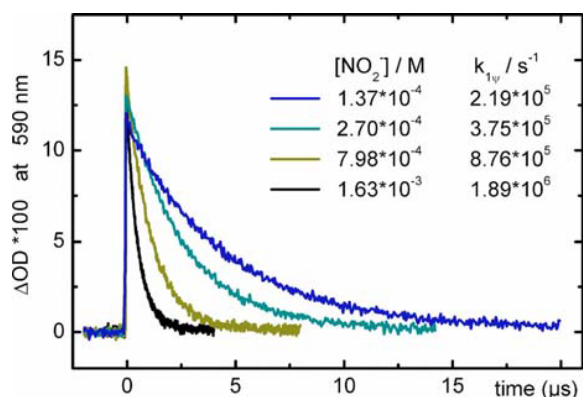


FIG. 5. Reaction of $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$ with varying concentrations of the nitrite ion (NO_2^-) probed at 590 nm. The photolysis was triggered at 260 nm.

position of the LED relative to the fiber has to be optimized in order to couple into the fiber efficiently. Figure 5 shows a set of decays of $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$ probed at 590 nm for its bimolecular reaction with NO_2^- at different concentrations $[\text{NO}_2^-]$. The reaction was triggered by the photodissociation of $(\text{mfa})_2\text{CH}-\text{NO}_2$ ($[(\text{mfa})_2\text{CH}-\text{NO}_2] \approx 10^{-4} \text{M}$) excited at 260 nm with a pulse energy of about $1.5 \mu\text{J}$ in a 2-mm-thick flow cell. For these and the presented measurements below typically some 1000 curves were averaged within a few seconds. In all measurements the concentration of the photolytically generated diarylcarbenium ions $[\text{Ar}_2\text{CH}^+]$ was at least ten times smaller than the nitrite concentration, $[\text{NO}_2^-]$ can therefore be assumed constant and the pseudo-first-order approximation is valid. Each of the recorded curves could be fitted by a single-exponential decay with a χ^2 reduced to below 10^{-6} yielding the first-order rate constants $k_{1\psi}$. The second-order rate constant could then be derived from the slope of the plot of $k_{1\psi}$ versus the concentration $[\text{NO}_2^-]$, with a relative standard error of about 3% typical for this kind of bimolecular experiments and their intrinsic inaccuracy of concentration values. Results with similar accuracies were obtained for the other highly reactive diarylcarbenium ions.¹⁸ In the following, some of these are extracted as further examples for the quality of measurement, which can be achieved on different time scales and operating wavelengths.

As already mentioned in Sec. II D, the measuring range is limited by the kHz repetition rate of the CPA to 1 ms or even below if a flow cell is used to exchange the sample between two laser pulses. To enter the millisecond range we added two chopper wheels that were synchronized with the kHz source in the optical path of the excitation pulses and triggered at a frequency of 100 Hz. By this arrangement only each tenth of the excitation pulses passed through the sample, expanding the accessible time range to a few milliseconds. Figure 6 displays the experimental results on this time scale including the single-exponential fits. The corresponding diarylnitromethanes were excited at 280 nm to initiate the dissociation and the diarylcarbenium ions probed at 605 and 630 nm, respectively. At low concentrations of NO_2^- the combination with $(\text{lil})_2\text{CH}^+$ takes place within some tens of milliseconds, and the second-order rate constant was independently determined by rapid mixing of solutions of

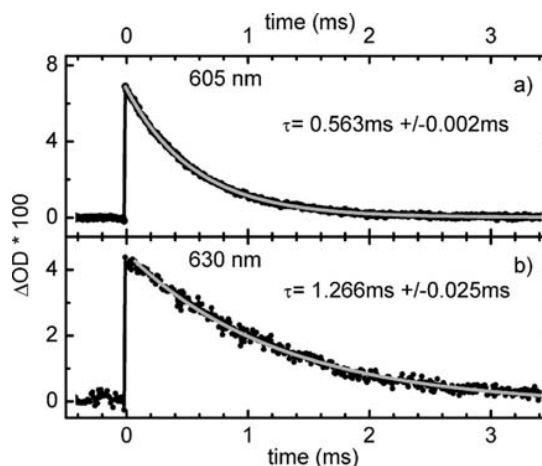


FIG. 6. Reactions of diarylcarbenium ions with the nitrite ion on the ms time scale triggered at 280 nm. (a) $(\text{dma})_2\text{CH}^+$ at $[\text{NO}_2^-] = 4.63 \times 10^{-4} \text{M}$ monitored at 605 nm. (b) $(\text{lil})_2\text{CH}^+$ at $[\text{NO}_2^-] = 4.91 \times 10^{-3} \text{M}$ monitored at 630 nm. The decay time of 1.27 ms agrees with the value derived from the equation based on stopped flow results within 3%.

$(\text{lil})_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$ with $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$ using the stopped-flow technique.¹⁸ Based on the resulting $k_{1\psi}([\text{NO}_2^-])$ dependency, the first-order decay for the anion concentration used in the laser flash photolysis experiment is calculated to 1.24 ms; fitting the curve of the laser flash photolysis experiment, this first-order decay was found to be 1.27 ms. This shows that the new setup works properly also on the “slow” time scale.

We were also able to study bimolecular reactions on the nanosecond time scale. In these experiments we monitored the alkylation of the nitrite ion with highly reactive carbocations $(\text{pfa})_2\text{CH}^+$ and $(\text{tol})_2\text{CH}^+$, which were generated photolytically from $(\text{pfa})_2\text{CH}-\text{NO}_2$ and $(\text{tol})_2\text{CH}-\text{Cl}$, respectively [Fig. 7]. For the last case a second-order rate constant $k = 2.5 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ was determined, and this number is in good agreement with the rate constants previously reported

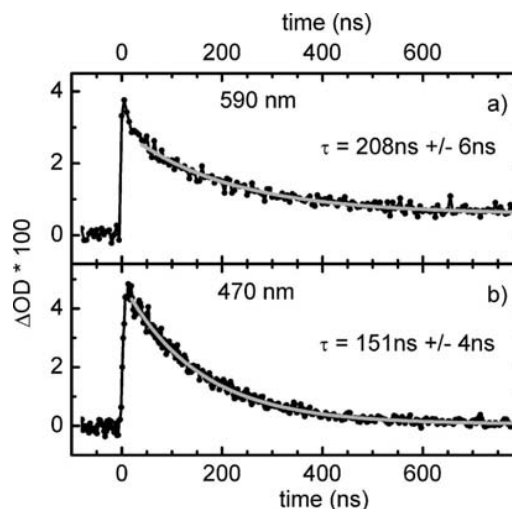


FIG. 7. Representative decays of absorption of diarylcarbenium ions in the presence of the nitrite ion on the ns time scale. (a) $(\text{pfa})_2\text{CH}^+$ monitored at 590 nm ($[\text{NO}_2^-] = 3.01 \times 10^{-3} \text{M}$). (b) $(\text{tol})_2\text{CH}^+$ monitored at 470 nm ($[\text{NO}_2^-] = 2.13 \times 10^{-4} \text{M}$).

for the diffusion-controlled reaction of inorganic anions with carbocations in acetonitrile solutions $[(2-3) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$.^{13,19,20}

Similar to the consideration presented in Sec. II D, a photochemistry triggered by the monitoring beam must be insignificant at the typical conditions described above as there are 2.1×10^{12} excitation photons compared to 1.3×10^9 monitoring photons per single trace, which can be dispersed over the respective measuring time range (see Sec. III B).

If especially careful and saving handling of the photo-sensitive sample is desired, the LED-based laser flash photolysis is particularly well suited because of its combination of low-energy excitation and single-shot monitoring; if one considers as a numerical example the settings of the measurements of $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$ with the indicated concentration providing a transmission of 50% of the excitation photons, even with an average over 1000 single traces and a sample volume of 1 ml, less than 1% of the investigated molecules would be excited.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSION

We have described two novel, compact laser flash photolysis setups combining a tunable femtosecond excitation source with either a high-power LED or a pulsed laser diode as monitoring light. Their applicability has been demonstrated with several molecular systems on a wide range of time scales from subnanosecond up to several milliseconds. Largely varying excitation and monitoring wavelengths were found to produce high-quality kinetic curves. The obtained results agree well with data known from literature or from other time-resolved techniques. The new setups overlap on the short time scale with femtosecond pump-probe spectroscopy and at the long time scale with established stopped-flow methods.

The technique using a pulsed laser diode as probe provides sub-500-ps time resolution even with slow electronic detection. With the low-cost, high-power LEDs a good adaptation to the absorption wavelength of the transient species is possible. A sub-10-ns time resolution can be achieved with the detecting system presented here. Even faster and already commercially available detector-amplifier combinations will allow us to approach the nanosecond limit. Both techniques minimize the stress to the sample and prevent any significant photochemistry induced by the monitoring light. The compactness of the setups and their easy handling renders them an ideal completion to a state-of-the-art femtosecond laboratory permitting the measurement of whole reaction cycles up to milliseconds with the same excitation source.

ACKNOWLEDGMENTS

The author acknowledges the financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie. Preliminary experiments were made possible by a loan from PicoQuant GmbH.

- ¹A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
- ²R. G. W. Norrish and B. A. Trush, *Quart. Rev.* **10**, 149 (1956).
- ³R. G. W. Norrish and G. Porter, *Discuss. Faraday Soc.* **17**, 40 (1954).
- ⁴F. S. Davis, G. A. Nemeth, D. M. Anjo, L. R. Makings, D. Gust, and T. A. Moore, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1629 (1987).
- ⁵M. Wakasa and H. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 343 (2000).
- ⁶I. Morino, M. Wakasa, and H. Hayashi, *Mol. Phys.* **100**, 1283 (2002).
- ⁷F. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- ⁸E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71**, 457 (2000).
- ⁹J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **25**, 180 (2000).
- ¹⁰I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Express* **11**, 3110 (2003).
- ¹¹Mention of vendor names and model numbers is for technical communication purposes only and does not necessarily imply recommendation of these units, nor does it imply that comparable units from another vendor would be any less suitable for this application.
- ¹²S. Lochbrunner and E. Riedle, *Recent Res. Devel. Chem. Physics* **4**, 31 (2003).
- ¹³R. Lucius, R. Loos, and H. Mayr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 91 (2002).
- ¹⁴H. Mayr *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9500 (2001).
- ¹⁵In some of the nanosecond and millisecond measurements it proved advantageous to stretch the UV pulses to 1 ps. This avoids spurious signal contributions due to multiphoton processes.
- ¹⁶R. Loos, S. Kobayashi, and H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14126 (2003). All bimolecular reactions reported in this paper are of the type (1) and were performed under pseudo-first-order conditions ($[X^-] \gg [R^+]$ and $[X^-]$ is considered constant during the reaction),



The kinetic equation for this case is

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k[R^+][X^-] - k_-[R - X].$$

After integration we obtain

$$[R^+]_t = [R^+]_0 e^{-k_1 \psi t}, \quad \text{where } k_1 \psi = k[X^-] + k_-.$$

We recorded the decays of the absorption of carbenium cations R^+ , in most of the cases at different concentrations of the inorganic anion X^- . The obtained curves were fitted with a single-exponential decay ($y = y_0 + A e^{-(x/\tau)}$, $k_1 \psi = 1/\tau$). The plot of the resulting $k_1 \psi$ vs $[X^-]$ yields the values of the concentration-independent second-order rate constants as a slope of the straight lines.

- ¹⁷U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes* (Lambda Physik AG, Goettingen, 2000).
- ¹⁸A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, and H. Mayr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4623 (2005).
- ¹⁹J. Bartl, S. Steenken, and H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7710 (1991).
- ²⁰R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, and S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1009 (1991).

Anhang 3

The key role of solvation dynamics in intramolecular electron transfer: time resolved photophysics of crystal violet lactone

U. Schmidhammer, U. Megerle, S. Lochbrunner, E. Riedle, J. Karpiuk

Journal of Physical Chemistry A 112, 8487 – 8496 (2008)

Reprinted with permission from U. Schmidhammer, U. Megerle, S. Lochbrunner, E. Riedle, J. Karpiuk, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 112, No. 37, 8487 – 8496 (2008). Copyright 2008 American Chemical Society.

The Key Role of Solvation Dynamics in Intramolecular Electron Transfer: Time-Resolved Photophysics of Crystal Violet Lactone

Uli Schmidhammer,^{§,†} Uwe Megerle,[†] Stefan Lochbrunner,^{||,†} Eberhard Riedle,^{*,†} and Jerzy Karpiuk^{*,‡}

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität (LMU), Oettingenstr. 67, 80538 München, Germany, and Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Received: January 29, 2008; Revised Manuscript Received: June 7, 2008

The intramolecular electron-transfer reaction in crystal violet lactone in polar aprotic solvents is studied with femtosecond transient absorption spectroscopy. The initially excited charge transfer state $1CT_A$ is rapidly converted into a highly polar charge transfer state $1CT_B$. This ultrafast electron transfer is seen as a solvent-dependent dual fluorescence in steady-state spectra. We find that the electron-transfer process can be followed by a change from a double-peaked transient absorption spectrum to a single-peak one in the low picosecond range. The transient absorption kinetic curves are multiexponential, and the fitted time constants are solvent dependent but do not reproduce the known solvation times. For 6-dimethylaminophthalide, the optically active constituent of crystal violet lactone, only a small temporal evolution of the spectra is found. To explain these findings, we present a model that invokes a time-dependent electron-transfer rate. The rate is determined by the instantaneous separation of the two charge-transfer states. Because of their differing dipole moments, they are dynamically lowered to a different extent by the solvation. When they temporarily become isoenergetic, equal forward and backward transfer rates are reached. The intrinsic electron-transfer ($1CT_A \rightarrow 1CT_B$) reaction is probably as fast as that in the structurally analogous malachite green lactone (on the 100 fs time scale). The key element for the dynamics is therefore its control by the solvent, which changes the relative energetics of the two states during the solvation process. With further stabilization of the more polar state, the final equilibrium in state population is reached.

I. Introduction

Excited molecules in solution and their chemical reactions are often considerably affected by the interaction with the environment. The dynamical behavior of the solvent molecules can lead to significant charge redistribution and the population of charge-transfer (CT) states that are inaccessible in the absence of solute–solvent interactions. The dynamics of such solvent-controlled electron-transfer (ET) processes reflects the interplay between intramolecular and solvation dynamics. Generally, a two-dimensional reaction coordinate is used in the description to include both the vibronic couplings and the solvent degrees of freedom.¹ The kinetics of solvent-controlled ET processes has been extensively studied theoretically,^{2,3} but the existing body of time-dependent studies demonstrating the dynamic solvent control of ET^{3–11} still leaves important fundamental questions open. In this paper, we want to experimentally clarify the impact of solvation on the ET dynamics and how the progress of the solvation influences the ET.

So far, little experimental effort has been made on separating the two components of the reaction coordinate and exploring the mechanism of solvent control. This is a consequence of focusing on a limited number of molecular systems and of

inherent characteristics of the ET processes in these systems. A specific ET process to be used to visualize the solvent control should be driven by a strong enough electronic coupling such that for suitable energetics of the donor and acceptor levels, the ET process will be much faster than the response of the solvent. To the best of our knowledge, molecular systems with documented strong coupling and suitable influence of the solvent on the energetics have not yet been described in the literature.

Early investigations linked the ET processes to the longitudinal dielectric relaxation time (τ_L) of the solvent.^{2,12} When ET reactions faster than τ_L were reported,^{13,14} it became clear that the rate of both intramolecular^{15–20} and intermolecular^{21,22} ET processes can by far exceed τ_L . Extremely rapid ET processes with predicted rates up to 10^{14} s^{-1} have been proposed,^{23,24} but until now experimental reports on intramolecular ET on this time scale are still very scarce.^{17–20} Recently, we approached this limit by showing that intramolecular ET in phenolphthalein is accomplished within 50 fs,²⁵ in accord with a few other reports presenting sub-100 fs ET processes.^{26,27}

The understanding of solvation dynamics^{28–33} and the effects it may exert on the CT processes relies heavily on time-resolved solvation data.³⁴ The solvation occurs on multiple time scales ranging from less than 100 fs to several picoseconds.^{29,30,34} The studies of the solvent response and of the mechanism of solvation used a variety of simple dyes and experiments based on time-dependent Stokes-shift measurements.³⁴ This method is believed to provide a linear image of the solvation process; the application is, however, limited to highly fluorescing probe molecules, and it is based on a number of assumptions³⁴ such

* Corresponding authors. E-mail: riedle@physik.uni-muenchen.de and karpiuk@ichf.edu.pl.

[†] Ludwig-Maximilians-Universität.

[‡] Polish Academy of Sciences.

[§] Present address: Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, bâtiment 349, 91405 Orsay cedex, France.

^{||} Present address: Institut für Physik, Universität Rostock, Universitätsplatz 3, 18055 Rostock, Germany.

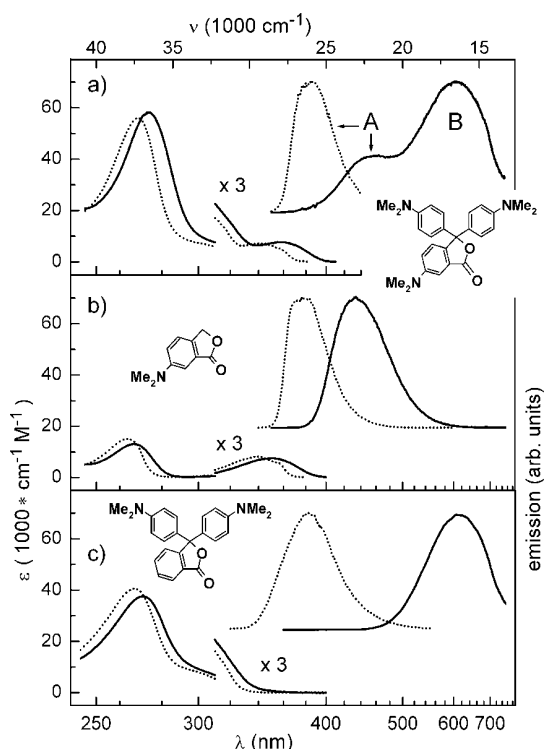


Figure 1. Steady-state absorption and emission spectra of (a) CVL, (b) 6-DMAPd, and (c) MGL in ACN (solid lines) and *n*-hexane (dotted lines). All solutions were excited in the first absorption band ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm for CVL and 6-DMAPd, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm for MGL). Note that the dual fluorescence spectrum (bands A and B) of CVL in ACN is approximately the sum of the spectra of 6-DMAPd and MGL.

as the absence of electronic relaxation in the probe molecule and vibrational relaxation being much faster than solvation.

Up to now, experimental investigations of the dynamical solvent effect on the reaction dynamics have focused on small organic molecules,^{4,6,7,9,26,35} metal complexes,^{18,36,37} and CT to solvent states.³⁸ To clearly separate the influence of the solvation from the intramolecular properties that determine the speed of ET, molecules are needed which allow ET under favorable conditions faster than the solvation time scale. A very promising class of molecules in this context are lactone forms of triaryl-methane dyes (LTAM), well-defined molecular systems with donor and acceptor units built around a tetrahedral carbon atom. Such an arrangement of donor and acceptor results in a weak donor–acceptor electronic coupling in the ground state so that the absorption transitions in LTAMs in the lower energy region are localized on their structural subunits. Moreover, an appropriate substitution of the donor or acceptor subunits allows for tuning of the ET process and even for observation of qualitatively new phenomena such as, for instance, the newly discovered population of two polar excited states displaying dual fluorescence in crystal violet lactone (CVL).³⁹

CVL is a colorless lactone derivative of the triaryl methane dye crystal violet. The CVL molecule is composed of two dimethylaniline (DMA) groups attached via a tetrahedral carbon atom to 6-dimethylaminophthalide (6-DMAPd) at position 3 (see Figure 1). The lowest state populated in absorption is localized on the 6-DMAPd moiety. In moderately and highly polar aprotic solvents, CVL emits fluorescence from two different polar excited states: (i) the optically populated, moderately polar state localized on 6-DMAPd and (ii) a highly polar CT state populated upon ET from one of the DMA groups to the lactone ring of the 6-DMAPd subunit.³⁹

For LTAMs with a CT state approximately degenerate to or below any locally excited state,⁴⁰ we have found that the ET proceeds faster than the ultrafast solvation. In malachite green lactone (MGL), it takes 150 fs upon excitation to the S_2 state, and in phenolphthalein, it takes 50 fs upon excitation to the S_1 state.²⁵ Here, we study the dynamics of CVL, which is the dimethylamino derivative of MGL (see Figure 1). Contrary to MGL, the optically excited state of CVL lies below the highly polar CT state, and the latter becomes accessible only after sufficient solvation. From steady-state spectroscopy, we have argued that the kinetics in CVL involves two processes: lowering the energy of the CT state by solvation and the actual intramolecular ET. On the basis of the analogy with MGL, one expects that the latter occurs on the time scale of 100 fs once the CT state becomes energetically accessible. Observation of an ET product on the ultrafast time scale will give a direct proof of the suggested model and determine the actual speed of the process.

It has been shown by low-temperature studies in MGL that possible large-amplitude motions of the DMA groups do not have any significant effect on the charge separation.⁴¹ This conclusion is also supported by investigations on the structurally related but rigid lactone form of rhodamine 101.⁴² Here, twisting motions are even impossible for promoting the highly efficient ET. Because of the very similar nature of the CT_B state in CVL and the CT state in MGL, we extend this conclusion to CVL. As a consequence, a possible motion of the DMA groups should also not be relevant for the ET dynamics in CVL.

The present paper reports a femtosecond pump–probe study of the photoinduced ET in CVL and in 6-DMAPd in polar aprotic solvents with differing dielectric response. The time evolution of the transient absorption (TA) allows us to identify the emerging electronic structure and to follow the kinetics of the transformation. The excited-state dynamics of CVL are compared with those of the substructures of CVL (6-DMAPd and MGL), and the results lead to a detailed picture of the CT process in CVL and its dependence on the stage of solvation.

II. Experimental Section

CVL (Aldrich) was crystallized twice from acetone. MGL was synthesized as described by Fischer⁴³ and subsequently repeatedly recrystallized from 1-propanol. 6-DMAPd was synthesized as described by Stanetty et al.⁴⁴ and purified by repeated crystallization from methanol. The solvents *n*-hexane, butyl ether, ethyl acetate, acetonitrile (ACN), and dimethylsulfoxide (DMSO) were of spectroscopic quality. Propylene carbonate (PC) was of analytical purity grade. All measurements were performed at room temperature.

For fluorescence measurements, the optical densities of the samples were 0.1–0.15 at the excitation wavelengths (1 cm layer). For the femtosecond experiments, the concentrations of CVL and 6-DMAPd were chosen such that the optical density of a 1 mm layer was 0.3–0.5. Absorption spectra were recorded with Shimadzu UV 3100 and Perkin-Elmer Lambda 19 spectrophotometers, and the fluorescence spectra were measured with an Edinburgh Analytical Instruments FS900 spectrofluorimeter. The raw fluorescence spectra were corrected by subtraction of the background due to the solvent and for the instrumental response. The fluorescence spectra were recorded as a function of wavelength and subsequently multiplied by a factor λ^2 to convert counts per wavelength interval into counts per wave-number interval. The absorption spectra of CVL and 6-DMAPd did not change during the laser measurements, which proves the photostability of both compounds under the experimental conditions of this work.

The femtosecond TA measurements were performed with a broadband pump–probe setup. A Ti:sapphire amplifier system (CPA 2001; Clark-MXR) was used to pump a two-stage noncollinear optical parametric amplifier (NOPA) delivering $\sim 7 \mu\text{J}$ pulses at 740 nm. Frequency doubling in a 140 μm BBO crystal yielded 370 nm pump pulses that were compressed to ~ 80 fs. By focusing another part of the Ti:sapphire laser (typically 1 μJ) into a rotating CaF_2 disk (4 mm thickness), a supercontinuum was generated and used as probe. The fundamental wavelength (775 nm) was blocked by a dielectric mirror with high transmittance ($>80\%$) between 300 and 700 nm and high reflectance around 800 nm. The pump and the probe pulses were focused into the sample with spherical mirrors. After the interaction in the sample, the probe beam was dispersed with a motorized monochromator with a spectral resolution of 6 nm and detected with a photodiode module (PDI-400–1–P-UV; Becker&Hickl GmbH). The temporal dispersion of the continuum due to the filter, the entrance window of the fused silica cell, and the sample amounted to about 800 fs between 350 and 700 nm. It was corrected while measuring the transient spectra. The temporal resolution was determined to be better than 300 fs. The pump energy was limited to about 270 nJ per pulse to avoid nonlinear effects such as multiphoton ionization of the solvent. The polarizations of the pump and probe pulses were set to the magic angle.

III. Results

III.1. Ground-State Absorption and Solvent-Dependent Emission of CVL. Steady-state absorption and fluorescence spectra of CVL, MGL, and 6-DMAPd in *n*-hexane and in ACN are shown in Figure 1. The absorption spectra did not show any absorption in the visible, both before and after the fluorescence and TA measurements, indicating that only the colorless lactone forms and no colored ionic forms (e.g., crystal violet cation, CV^+ ,⁴⁵ or malachite green cation, MG^+ ,⁴⁶) were present. The spectrum of CVL at wavelengths above 250 nm is a superposition of the contributions from the *N,N'*-dimethylaniline and 6-DMAPd moieties in both solvents. Such additivity of absorption transitions localized on structural parts of the molecule was earlier reported for MGL⁴⁷ and for other leuco forms of triarylmethanes⁴⁸ and was explained by weak ground-state conjugation of the chromophores forming the molecule. The lowest-energy, low-intensity absorption band shows (both in CVL and in 6-DMAPd) a red shift with increasing solvent polarity (for CVL, 1600 cm^{-1} from hexane to DMSO) and has been ascribed to a CT transition localized on 6-DMAPd.^{39,49} This means that only the 6-DMAPd subunit of CVL is excited in the pump–probe experiments with 370 nm excitation.

Depending on the solvent polarity, CVL emits in aprotic solvents at room temperature single (A band, low polar solvents) or dual (A and B bands, medium and highly polar solvents) fluorescence (see Figure 1a)). Strong solvatochromic shifts of both fluorescence bands prove a significant charge redistribution in both emitting states, hereinafter referred to as $^1\text{CT}_\text{A}$ and $^1\text{CT}_\text{B}$. A comparison with 6-DMAPd and MGL shows that the A band emanates from a polar excited state localized within the 6-DMAPd subunit ($^1\text{CT}_\text{A}$, $\mu_\text{e} = 10.7$ D), and the B band emanates from a highly polar state ($^1\text{CT}_\text{B}$, $\mu_\text{e} = 25.2$ D) formed after full ET from one of the dimethylaniline groups to the 6-DMAPd moiety.³⁹ Because of the symmetry and spiro-architecture of CVL, the two dimethylaniline groups are equivalent.

The fluorescence spectra of 6-DMAPd and MGL consist of a single band each (Figure 1b,c) that shows pronounced red

shifts with increasing solvent polarity. A comparison of the spectral position and width of the fluorescence band of 6-DMAPd with the short wavelength A band of CVL strongly suggests that in both molecules, the emission comes from the same chromophore. The approximate mirror symmetry of the absorption and emission spectra⁵⁰ of CVL in low polar solvents proves that both the first absorption band and the fluorescence band belong to the same electronic transition. The excited-state dipole moment of 6-DMAPd is significantly larger ($\mu_\text{e} = 11.2$ D)⁵¹ than that in the S_0 state ($\mu_\text{g} = 6.55$ D) and indicates sizable charge redistribution upon excitation. The angular displacement of the $\vec{\mu}_\text{e}$ vector against $\vec{\mu}_\text{g}$ (34.8°) indicates CT from the dimethylamino group toward the meta position of the benzene ring in 6-DMAPd.⁴⁹

The B band in CVL is very similar to the fluorescence band of MGL in terms of half-width, spectral position, and solvatochromic shift of the fluorescence maximum (see Figure 1). The spectral similarity implies that these two bands come from excited states with very similar electronic structures. The fluorescence of MGL shows a very large Stokes shift (exceeding 16 000 cm^{-1} in DMSO) and a strong solvatochromic effect and has been assigned to emanate from a highly polar CT state ($\mu_\text{e} = 25.0$ D) with an electron transferred from the dimethylaminophenyl ring to the phthalide moiety.⁴¹ In light of the analogies between CVL and MGL and equal dipole moments in the CT state of MGL and the $^1\text{CT}_\text{B}$ state of CVL, the same conclusion holds for CVL, and the long-wavelength fluorescence is assigned to a radiative back ET from the $^1\text{CT}_\text{B}$ state to the ground state.³⁹

III.2. Solvation Equilibrated TA of CVL and 6-DMAPd. Time-resolved absorption spectra of CVL and 6-DMAPd after excitation with 370 nm pulses were measured between 380 and 700 nm. Even at the short wavelength edge of this range and for the most polar solvents, the ground-state absorption of all investigated molecules is negligible compared to the excited-state absorption. For delay times larger than 100 ps, no changes of the spectral shape and positions were found. The eventual decrease of the TA signal in the nanosecond range is due to the electronic relaxation back to the ground state. The TA spectra of CVL in ACN and in butyl ether at a delay time of 100 ps (Figure 2a) agree well with those reported for a nanosecond TA study³⁹ and prove that the absorbing species are already the products of a solvent-dependent excited-state process occurring on a time scale shorter than 100 ps. The spectra show only TA throughout the visible and no indication of stimulated emission. This is also true for all other transient spectra reported below. At first sight, this is surprising because the fluorescence of the molecules is also observed in the visible (see Figure 1). The first absorption band of CVL (and also 6-DMAPd) is quite weak ($\epsilon \approx 2500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) because of its CT character. The electronic transition corresponding to the A band of the fluorescence can be expected to be equally weak, and by comparison, we find the same to be true for the B band. This means that the stimulated emission signal will also be weak. In contrast, any transition from the excited state to higher electronic states is most likely much stronger, and the resulting excited-state absorption will totally mask the weak stimulated emission signal.

The TA spectrum of CVL in the low polarity butyl ether consists of two absorption bands with maxima at 460 and 540 nm. Because the steady-state emission spectrum of CVL in butyl ether (spectrum not shown) does not show dual-band character or a significant Stokes shift,³⁹ it can be concluded that after 100 ps, the system is still in the optically excited state ($^1\text{CT}_\text{A}$). The observation of the double-peak TA spectrum can therefore

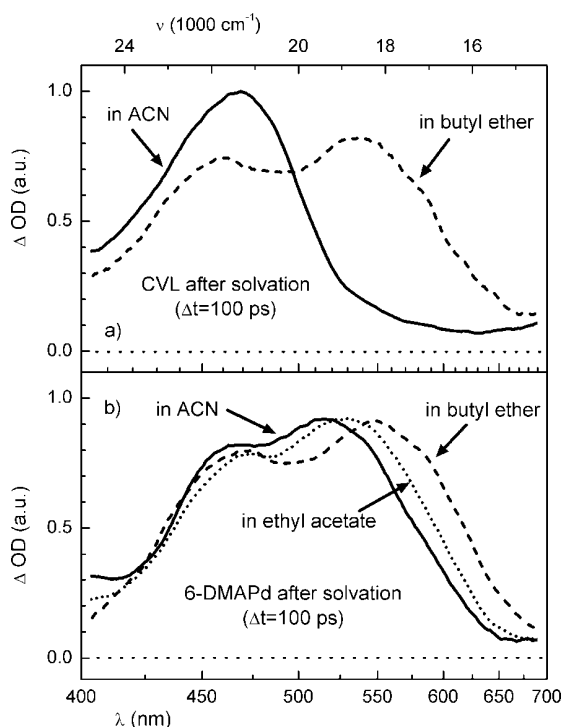


Figure 2. TA spectra of (a) CVL and (b) 6-DMAPd in low (butyl ether), intermediate (ethyl acetate), and high polarity (ACN) solvents. The spectra were recorded for $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm and at a 100 ps delay. At this time, all solvation and ET processes are completed, and no further change of the spectral shape and positions can be found.

serve as indication that CVL is in the $^1\text{CT}_\text{A}$ state. Additional strong support for this proposition comes from the close similarity of the CVL spectrum with the TA spectrum of 6-DMAPd (see Figure 2b). In 6-DMAPd, no additional CT process can occur after the optical excitation, and the same holds for CVL in low polarity solvents. Only a weak shift of the double peaked TA spectrum with the solvent polarity is observed for 6-DMAPd. This shows that the influence of solvation on the TA spectrum is weak for a given electronic state.

The TA spectrum recorded for CVL in the highly polar ACN differs strongly and consists of a single large band with a maximum at 470 nm. We suggest to take this spectral signature as indication that ET has occurred and the $^1\text{CT}_\text{B}$ state is populated. The TA band of CVL in ACN at 100 ps agrees very well with the absorption band of the radical cation of DMA,⁵² which proves the radical ion pair nature of the $^1\text{CT}_\text{B}$ state³⁹ to be responsible for the single-peak TA spectrum.

The strong dependence of the TA spectra on solvent polarity indicates that in low polarity solvents, the photophysics of CVL is confined to the 6-DMAPd subunit, whereas in moderately and highly polar ones, the product of a fast excited-state ET process is observed on the 100 ps time scale.

III.3. Femtosecond Transient Spectra and Kinetics in Polar Solvents. In the preceding sections, we identified signatures of the TA spectra that can serve as indications for the electronic state that CVL and 6-DMAPd occupy. We now turn to the temporal evolution of the systems between the optical excitation and the quasi-equilibrium achieved after 100 ps.

TA spectra of CVL and 6-DMAPd in the highly polar PC are shown in Figure 3. For 6-DMAPd, only extremely small shifts are found (Figure 3b) that can be assigned to solvation of the only accessible CT state and possibly some intramolecular vibrational relaxation (IVR). In contrast, the spectra for CVL

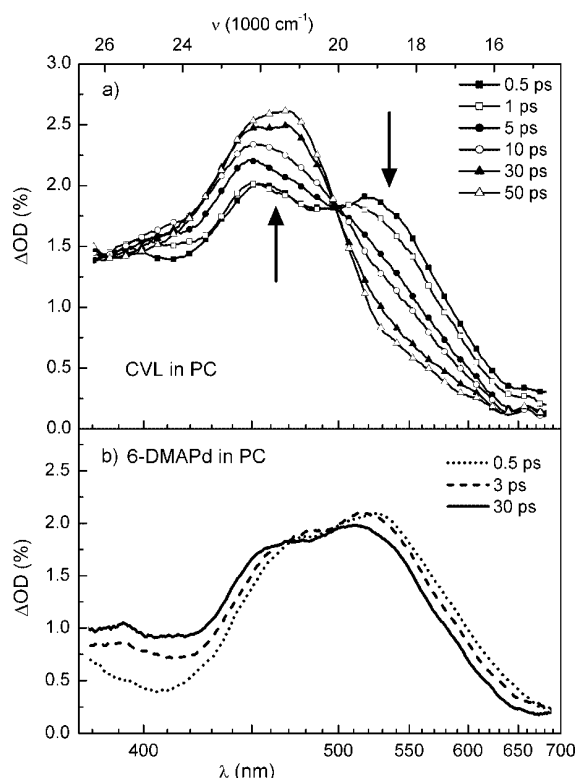


Figure 3. TA spectra recorded at various delay times after 370 nm excitation of (a) CVL and (b) 6-DMAPd in PC. Note the isosbestic point found for the CVL spectra.

change from the double-peaked initial form to the single-peaked form typical for the $^1\text{CT}_\text{B}$ state. The change reflects the direct observation of the ultrafast transition from the optically excited $^1\text{CT}_\text{A}$ state to the $^1\text{CT}_\text{B}$ state. The very pronounced isosbestic point signals the direct interconversion of only two participating states.

The temporal evolution can best be investigated at the maximum of the $^1\text{CT}_\text{B}$ peak and in the red slope of the $^1\text{CT}_\text{A}$ spectrum. The TA kinetic traces shown in Figure 4a demonstrate this point. At 470 nm, the optical density increases and signals the developing population of the $^1\text{CT}_\text{B}$ state, whereas the optical density decreases at 580 nm and signals the decay of the $^1\text{CT}_\text{A}$ population.

To quantify the temporal evolution, we have fitted the experimental curves with biexponential functions and a constant signal to account for the long time quasi-equilibrium. The time constants represent a parametrization of the observed kinetic traces and cannot be directly identified with solvation times (see discussion below).

For 6-DMAPd also, a slight rise of the TA signal at short wavelength and a slight decrease at long wavelength is found (Figure 4b). These curves can be fitted with single-exponential functions. The time constants give an indication for the solvation of the only accessible CT state and possibly IVR.

In ACN, each compound displays a behavior of the TA very similar to that found for PC (see Figure 5). Again, an isosbestic point is observed for the CVL spectra and indicates the straight population transfer between only two states. A closer look shows that the temporal evolution in ACN is faster than that in PC. This tendency matches the well-documented faster solvation of ACN.³⁴

The temporal evolution of the TA signals of CVL in ACN was monitored at 470 and 550 nm (see Figure 6). Again, at the

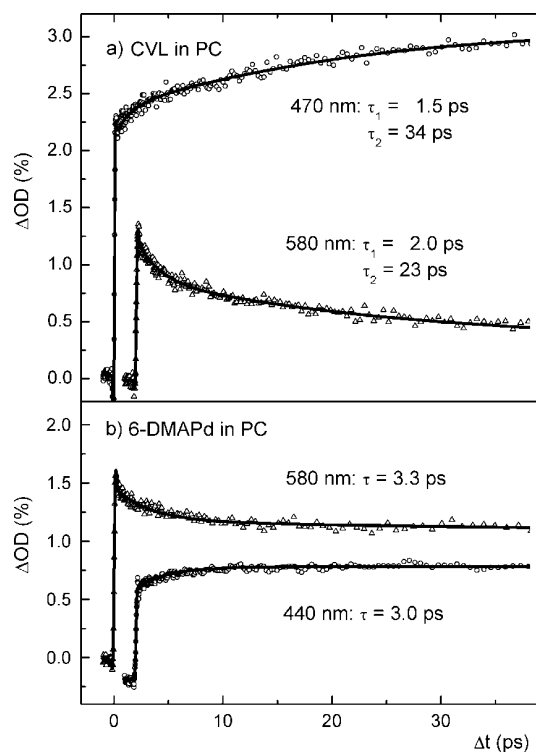


Figure 4. TA kinetic curves for (a) CVL and (b) 6-DMAPd in PC after excitation at 370 nm. For better visibility, one curve in each panel is slightly shifted. The solid lines are double-exponential functions (for CVL) and single-exponential functions (for 6-DMAPd) fitted to the data. The sharp peak observed at $t = 0$ is due to a coherent artifact.

blue maximum of the single-peaked TA spectrum, a strong rise is found, and in the red slope, a corresponding decrease is found. The fits render a nearly single-exponential behavior, but a close inspection also reveals a weak contribution in the range of hundreds of femtoseconds. The slow component is about three times faster than that in PC.

All fitted parameters are collected in Table 1. For each time constant, the associated preexponential factor a_i is given in addition. The latter values are normalized to the initial amplitude a_0 of the signal after the optical excitation.⁵³ In addition to the solvents ACN and PC explicitly shown in this work, we also measured the ET dynamics in DMSO and include the obtained exponential constants in Table 1.

IV. Discussion and Modeling

IV.1. Observation of the ET by TA. The established method for the characterization of ET processes is the analysis of the changes in the emission spectrum with solvent polarity and time. From a large Stokes shift, a strong change of the dipole moment in the electronically excited state is typically deduced. To obtain a quantitative understanding of the excited-state dynamics, however, the solvation-dependent rise of the ground-state energy has to be considered, and the observed spectral shift cannot be simply ascribed to a lowering of the excited state. Moreover, the concurrence of solvation and ET processes cause a high degree of complexity.

In this work, we use the TA spectrum to analyze the ultrafast ET process. The recording of the time-resolved emission is quite difficult or even impossible for molecules with a weak electronic transition from the considered excited state to the ground state. Such a weak transition is quite common for a CT state with its largely changed electronic wave function. On the contrary, there

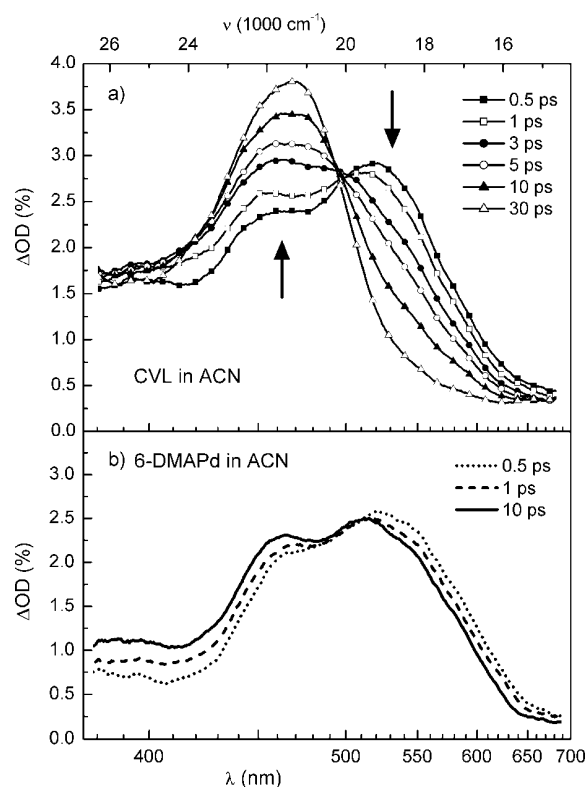


Figure 5. TA spectra recorded at various delay times after 370 nm excitation of (a) CVL and (b) 6-DMAPd in ACN. Note the isosbestic point found for the CVL spectra. Compared to Figure 3, shorter times are shown, reflecting the faster dynamics in ACN.

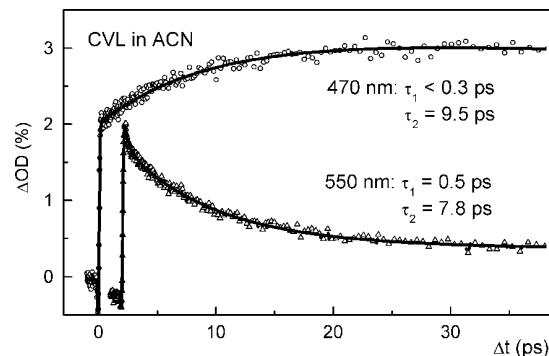


Figure 6. TA kinetic curves of CVL in ACN after excitation at 370 nm. For better visibility, the curve at 550 nm is slightly shifted.

is most likely some higher electronic state with a good transition strength, and in the investigated CVL molecule, such a transition is actually found in the experimentally accessible spectral range. The fact that neither the polarity of the solvent nor the solvation changes the TA bands significantly allows for the straightforward interpretation of the observed changes as ET dynamics. The TA measurement also does not suffer from the decrease of emission yield with the decreasing energy gap between the solvated CT state and the ground state for strongly polar solvents.³⁹

IV.2. Solvent-Dependent Temporal Evolution of the ET.

From the time-dependent TA spectra of CVL reported in Section III, we directly get information on the depopulation of the optically excited $^1\text{CT}_A$ state and the population of the $^1\text{CT}_B$ state. The isosbestic point observed for all solvents (compare Figures 3 and 5) proves that there is no additional state involved in the transfer. The rise of the TA signal at the maximum of the single-

TABLE 1: Time Constants Obtained from Fitting of Kinetic Curves of CVL and 6-DMAPd in ACN, DMSO, and PC^a

CVL		6-DMAPd		
acetonitrile				
τ_1 (ps)	a_1/a_0	τ_1 (ps)	a_1/a_0	
<0.3		0.7	-0.55	rise
0.5	0.16	1.0	0.15	decay
τ_2 (ps)	a_2/a_0	τ_2 (ps)	a_2/a_0	
9.5	-0.61			rise
7.8	0.55			decay
dimethylsulfoxide				
τ_1 (ps)	a_1/a_0	τ_1 (ps)	a_1/a_0	
1.4	-0.12	1.8	-0.13	rise
1.4	0.19	1.7	0.12	decay
τ_2 (ps)	a_2/a_0	τ_2 (ps)	a_2/a_0	
12	-0.25	6.1	-0.08	rise
15	0.31	7.5	0.05	decay
propylene carbonate				
τ_1 (ps)	a_1/a_0	τ_1 (ps)	a_1/a_0	
1.5	-0.11	3.0	-0.24	rise
2.0	0.28	3.3	0.20	decay
τ_2 (ps)	a_2/a_0	τ_2 (ps)	a_2/a_0	
34	-0.61			rise
23	0.42			decay

^a A rise of the TA is found at short wavelengths and a decay at long wavelengths. The amplitudes a_1 and a_2 of the two exponential contributions are given relative to the signal amplitude a_0 directly after the excitation pulse.

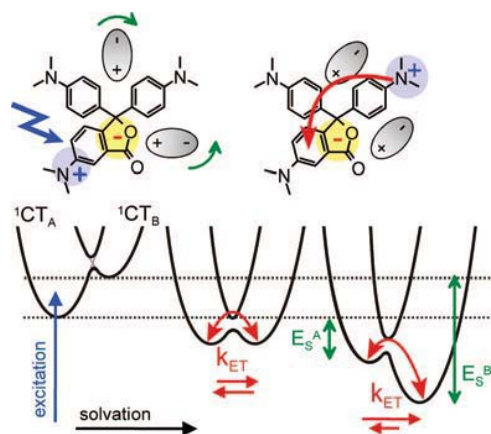


Figure 7. Snapshots of the excited energy levels of CVL during solvation. Left: after optical excitation. Middle: during solvation of the molecule, when the ${}^1\text{CT}_\text{A}$ and ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state are in energetic resonance. Right: when solvation is completed. k_{ET} is the rate of ET. The molecular cartoons depict the charge reorganization, and the red arrows refer to the transfer of the electron.

peaked band assigned to the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state and the decrease in the red wing that best monitors the ${}^1\text{CT}_\text{A}$ state occur with the same time constants for each solvent within the experimental accuracy.

Our fit parameters (Table 1) are in the subpicosecond and picosecond range just as the solvation times reported by Maroncelli and co-workers.³⁴ There is, however, no close match between these measured solvation times and our fitted time constants for the ET in CVL. What we do find is a reasonable correlation with the dielectric response and solvation energy as

well as the viscosity as we go from ACN to DMSO and PC. We also find a similar trend for the solvation of 6-DMAPd. Overall, the ET times are in the picosecond regime and thereby markedly slower than the 50–150 fs time constants that we have reported for phenolphthalein and MGL.²⁵

The structurally related molecules MGL and CVL are both set up around a tetrahedral carbon atom and are characterized by a nearly orthogonal arrangement of the electron-donating groups relative to the acceptor moiety. The structural difference between MGL and CVL—the presence of the amino group at the phthalide ring—results in a huge difference in the photo-physics that has to be explained together with the observed dependence on the solvent.

IV.3. CVL Energetics and Population Transfer to the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ State. In MGL, the optically excited state is localized on one of the dimethylamino groups, and the ET shifts the electron to the phthalide moiety. Because this ET proceeds on the time scale of vibrational motions in polar as well as nonpolar solvents, we can conclude that the CT state is already energetically accessible right after the excitation.

In nonpolar solvents, no ET is seen for CVL, and we can conclude that the optically excited ${}^1\text{CT}_\text{A}$ state (localized on the 6-DMAPd moiety) is lower than the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state that is delocalized over the whole molecule and similar in electronic structure to the CT state of MGL. For sufficiently polar solvents, the ET sets in, and we conclude that the solvation lowers the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state strongly enough to energetically allow the transfer and build up a significant population in the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state. A model that explicates this situation for the different steps during the solvation process is shown in Figure 7.

In the classical Marcus theory, the intramolecular coordinates relevant to the ET and the intermolecular coordinates of solvent distance and orientation are unified in a single generalized coordinate. Numerous time-resolved emission studies investigating solvation from an optically activated, nonequilibrated distribution clearly show that the emission band shifts with time and only changes its width to a smaller degree.^{29,32,34} From this, it can be concluded that there is a separation of time scales between the intramolecular and pure solvation degrees of freedom, and it is meaningful to use two separate coordinates to describe the solvation of a single excited state.³³ The time-dependent spectral position of the emission band is equal to the momentary difference between the lowered excited-state energy and the rising ground-state energy. The width is given mainly by the Franck–Condon structure and the rapid solvent fluctuations and, to a lesser degree, by the inhomogeneous distribution of solvent environments. In this sense, we believe that it is appropriate in the investigated situation to use a quasi-two-dimensional description with one combined coordinate for the intramolecular degrees of freedom and the rapid fluctuations and a second slow solvation coordinate. The sketches in Figure 7 are to be understood as selected cross sections of this 2D potential energy surface for a given time and therefore extent of the solvation.

This picture of a single excited state has to be extended to the two excited states of CVL. Even in a highly polar solvent, the ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state lies above the ${}^1\text{CT}_\text{A}$ state as long as the molecule is in the ground state with its low dipole moment and the associated dynamic arrangement of the solvent molecules. The excitation of the ${}^1\text{CT}_\text{A}$ state instantaneously increases the molecular dipole moment and solvation; that is, the partial alignment of the polar solvent molecules sets in. This lowers the ${}^1\text{CT}_\text{A}$ state but even more the highly polar ${}^1\text{CT}_\text{B}$ state with its similar localization of the negative charge. We therefore

augment the sketches in Figure 7 by a second parabola for the $^1\text{CT}_\text{B}$ state with a time- (solvation) dependent crossing of the parabola describing the $^1\text{CT}_\text{A}$ state.

Eventually, the two CT states come close in energy, and assisted by the thermal fluctuations, the ET becomes possible. The strong electronic coupling in CVL that we infer from the 100 fs ET in the closely related MGL does then indeed lead to the ET. At this point in time, the reaction rates in forward and backward direction are equal. The ongoing solvation shifts the dynamic equilibrium between the $^1\text{CT}_\text{A}$ and $^1\text{CT}_\text{B}$ state toward the latter. The final equilibrium is established when the states are lowered from the initial energies by E_S^A and E_S^B . The described interplay of the solvation and the ET leads to the experimentally observed solvent control of the ET, concerning both the extent and the speed.

IV.4. Modeling of the ET During Solvation. For a more quantitative description of the solvent-dependent ET, a suitable model has to be applied, and for this, a number of microscopic quantities have to be determined. We have to know the initial separation of the CT states and the total amount of energetic lowering (solvation energy) caused by each of the solvents. An estimate for the solvation times has to be accepted, and finally, the local heating has to be taken into account. The proper combination of these considerations leads to a knowledge of the energetics at each point in time and therefore allows the application of the Marcus theory^{54,55} to determine a time-dependent ET rate.

Initial Separation of the CT States in Vacuum. As discussed in Section III.1, all of the CVL fluorescence originates from the $^1\text{CT}_\text{A}$ state for low polarity solvents and most from the $^1\text{CT}_\text{B}$ state for high polarity ones. Equal fluorescence decay times in both bands can be taken as an indication that the particular solvent leads to the equilibration of the two states at long times. Single intensive ($\Phi_\text{fl} = 0.44$) fluorescence in tetrahydrofuran ($\epsilon = 7.6$) indicates the first case, and an intense second fluorescence band in the slightly more polar dichloromethane ($\epsilon = 8.9$, total $\Phi_\text{fl} = 0.27$, $\tau_\text{fl} = 22.4$ ns in both the A and B bands) allows us to locate the ϵ value needed for the equilibration between these values. To estimate the separation of the CT states in vacuum, we start from the experimentally observed energetic situation in quasi-equilibrium, that is, after solvation, and then use calculated solvation energies to reconstruct the energetics of the isolated molecule.

For the calculation of the solvation energies E_S^X , we neglect the polarizability of the solute and use the Onsager solution for the dipolar reaction field:⁵⁶

$$E_\text{S}^\text{X} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_\text{X}^2}{a_\text{X}^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

Here, a_X is the effective radius of the spherical Onsager cavity of the $^1\text{CT}_\text{X}$ state, its charge separation is represented by its dipole moment μ_X , and ϵ is the static dielectric constant of the solvent. For the $^1\text{CT}_\text{A}$ and $^1\text{CT}_\text{B}$ states of CVL, we use cavity radii of 3.6 and 5.8 Å, respectively,⁵⁷ and the experimentally determined values of the dipole moments of 10.7 and 25.2 D.³⁹ For the above-discussed situation of energetic equilibration after solvation (found between tetrahydrofuran and dichloromethane), the difference in solvation energies $\Delta E_\text{S} = E_\text{S}^\text{B} - E_\text{S}^\text{A}$ equals the sought energy gap without solvation.

ΔE_S rises from 1640 cm^{-1} in tetrahydrofuran to 1690 cm^{-1} in dichloromethane. From this, we estimate a value of $\Delta E_0^\text{vac} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ for the separation of the $^1\text{CT}_\text{A}$ and $^1\text{CT}_\text{B}$ states in vacuum. We further identify the energy gap between the two

states with the Gibbs free energy change ΔG^0 for the Marcus description of the CT.

Total Energetic Lowering Due to Solvation. For ACN, DMSO, and PC, the value of ΔE_S is determined at 1930, 1960, and 1970 cm^{-1} . These values lead to the conclusion that the $^1\text{CT}_\text{B}$ state is finally stabilized to $-\Delta G^0(t=\infty) = 270$, 300, and 310 cm^{-1} below the $^1\text{CT}_\text{A}$ state. Considering the thermal energy of about 200 cm^{-1} in the room temperature experiment, a nontrivial distribution between the states is reached according to

$$K_\text{eq} = \frac{[^1\text{CT}_\text{B}]}{[^1\text{CT}_\text{A}]} = \exp(-\Delta G^0/k_\text{B}T) \quad (2)$$

For ACN, this amounts to $K_\text{eq} = 3.86$, that is, an almost 4-fold larger population of the $^1\text{CT}_\text{B}$ state. The equilibrium persists until the electronic ground state is reached by back ET on the nanosecond time scale.³⁹

Solvation Dynamics and Time-Dependent Energetics. The lowering of the two CT states and the establishment of the $^1\text{CT}_\text{A} \rightleftharpoons ^1\text{CT}_\text{B}$ equilibrium during solvation is a dynamic process. The energetics of educt and product are controlled by the dielectric relaxation properties of the solvent, as has been proposed for instance in the case of *t*-stilbene.⁵⁸ In detail, the energy separation of the states in vacuum ΔE_0^vac corrected for the difference $\Delta E_\text{S,el}$ of the instantaneous electronic part of the total solvation energy gives the initial energy separation $\Delta G^0(t=0)$ of the states in solution:

$$\Delta G^0(t=0) = \Delta E_0^\text{vac} - \Delta E_\text{S,el} = \Delta E_0^\text{vac} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu_\text{B}^2}{a_\text{B}^3} - \frac{\mu_\text{A}^2}{a_\text{A}^3} \right) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (3)$$

Here, n is the refractive index of the solvent. The remaining part $\Delta E_\text{S,or} = \Delta E_\text{S} - \Delta E_\text{S,el}$ of the solvation energy, that is, the one due to the reorientation of the solvent molecules, is time dependent. The relevant time scales τ_i and amplitudes a_i in the different solvents can be taken from the known solvation parameters.³⁴ The Gibbs free energy change ΔG^0 for the ET can then be written as

$$\Delta G^0(t) = \Delta G^0(0) - \Delta E_\text{S,or} \left[1 - \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i) \right] \quad (4)$$

We performed simulations of the time-dependent energy separation for ACN, DMSO, and PC and for comparison also for methanol. The results are shown in Figure 8a. For all four solvents, the energy gap crosses zero within at most a few picoseconds, corresponding to resonance between the two states. For ACN with its known fast solvation, this occurs already after a few 100 fs, for DMSO and at about 1.5 ps for PC. From this time on, the ET can proceed effectively. The relation of the stabilization capability $\Delta E_\text{S,or}$ to the initial energy gap $\Delta G^0(t=0)$ is the very reason why the solvent-controlled ET does not show the same time constants as that of the pure solvation. Methanol is included here to demonstrate the fact that an early ET can occur even in a solvent with slower reorganization.⁵⁹

The description of the time-dependent change of the energy gap suggests a smooth and monotonic process. This is certainly only a crude approximation because only a quasi-equilibrium can be expected at any point in time. The solvation is actually accomplished via statistical fluctuations of the solvent polarization around the average.⁶⁰ Occasionally, an arrangement of solvent molecules will occur that will equate the energies of the $^1\text{CT}_\text{A}$ and $^1\text{CT}_\text{B}$ states enabling the ET.

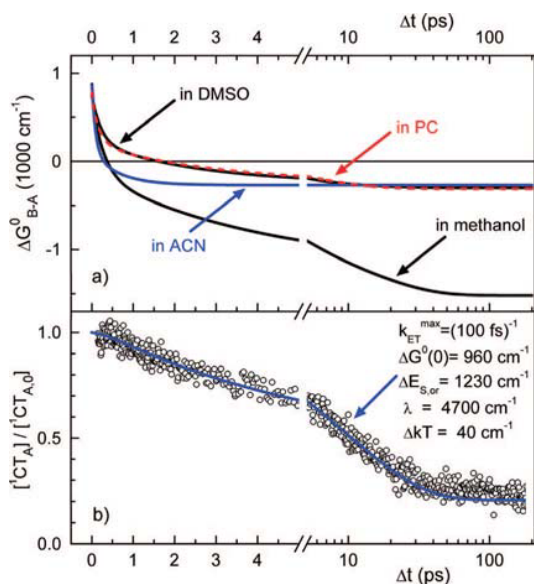


Figure 8. (a) Calculated change of the driving force $\Delta G^0(t)$ during the solvation process for the reaction from ${}^1\text{CT}_A$ to ${}^1\text{CT}_B$ for CVL in different solvents according to eq 4. (b) Normalized population of the ${}^1\text{CT}_A$ state (circles) in ACN after 370 nm excitation obtained from the kinetic curve at 470 nm probe wavelength (see Figure 7 upper curve). The solid line shows the simulation of the ${}^1\text{CT}_A$ population according to the kinetic model described in the text (eqs 5 and 6).

Application of Marcus Theory. Equation 4 implies that the reaction barrier for ET becomes time dependent and consequently also the ET rate. Time-dependent reaction barriers have been proposed for instance by Simon⁶¹ for solvent nonequilibrated ET processes and for photoisomerization reactions by Mohrschladt et al.⁶² To model the overall process, we apply the Marcus theory with the time-dependent driving force from eq 4 and the reorganization energy λ :

$$k_{\text{ET}}(t) = k_{\text{ET}}^{\text{max}} \exp\left(\frac{-(\lambda \pm \Delta G^0(t))^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (5)$$

The plus sign refers to the forward and the minus sign to the backward ET. $k_{\text{ET}}^{\text{max}}$ is the preexponential factor that gives an upper limit for the ET in the case of a vanishing barrier. It is determined by the electronic coupling. Because of the similarity of MGL and CVL, we adapt the experimental value of 100 fs found for MGL for the present study on CVL.

With the time-dependent ET rates given by eq 5, we numerically determine the time dependence of the population of the two CT states. The forward and backward reaction rate is explicitly considered via the usual equation:

$$\frac{d[\text{CT}_A]}{dt} = -k_{\text{ET}}^+(t)[\text{CT}_A] + k_{\text{ET}}^-(t)(1 - [\text{CT}_A]) \quad (6)$$

This result can be directly compared to the experimental recordings if we normalize the experimental data to the initial population of the ${}^1\text{CT}_A$ state. A typical result for the depopulation of the ${}^1\text{CT}_A$ state is shown in Figure 8b. The small offset at long times is due to the persistent equilibrium population discussed above. It is important to note that all kinetic information used in the model is taken from independent experiments. The time constants given in Table 1 did not enter the final model and have to be regarded as rough indications of the relevant time scales only.

For the good agreement between modeling and experiment, two further details were important. First, the value of λ had to

be adjusted to match the observation at long times. The value of 4700 cm^{-1} is in a typical range for comparable systems.^{63,64} We can also compare this value to the reorganization contribution of the solvent which can be estimated according to a derivation by Marcus⁵⁵ to 4470 cm^{-1} .⁶⁵ As expected for a solvation-controlled reaction, the intramolecular component plays only a minor role.

Second, we noticed that the assumption of a constant temperature did not allow the desired quality of the modeling. It is reasonable to assume that the molecule is slightly heated because of the optical excitation that includes some vibrational excess energy. Because of the optical selection rules and the fact that the internal vibrational redistribution is far from complete within the first picosecond, a highly nonstatistical distribution has to be assumed. Accordingly, the temperature in relevant modes can easily deviate from the limited value that one would calculate from full statistics. The increase in local temperature (corresponding to an empirical value of 40 cm^{-1} , in good agreement with ref 66) will decay exponentially on a picosecond time scale. We used reported cooling times for ACN⁶⁷ to derive the time-dependent temperature $k_B T(t) = [200 + 40(0.6 e^{-t/2.6 \text{ ps}} + 0.4 e^{-t/11 \text{ ps}})] \text{ cm}^{-1}$.

At the moment, the model does not allow for a precise and detailed prediction of the solvent driven ET dynamics because the applied values of several parameters are rough estimations and the obtained dynamics is quite sensitive to these values. However, the good agreement between the modeled and the measured time-dependent CT populations demonstrates that it reflects the key features of the dynamics. They result from the variation of the ET rate with time because of the changes of the CT energetics caused by the ongoing solvation.

Strictly speaking, the Marcus theory was originally formulated for a quasi-equilibrium situation. In the situation discussed in this work, this condition is only fulfilled marginally because the intrinsic ET rate is somewhat faster than the solvation. Sumi and Marcus expanded the theory to dynamical effects and derived algebraic formulas to describe this more complicated situation.⁶⁸ However, because of the various additional contributions to the spectroscopic observations and the limited applicability of simple analytic ET models,⁶⁹ we presently restrain ourselves from the direct application of such formalisms. In future work, full molecular dynamics simulations^{70,71} incorporating modern analytic aspects^{72,73} should be used to model the combined solvation and ET dynamics without artificial separation of coordinates and time scales.

V. Conclusions

The photophysics of CVL are strongly influenced by the surrounding medium. The solvent polarity dynamically determines the energetics of both CT states and controls the availability of the various deactivation pathways. In this work, we focused on the effect that the solvation dynamics have on the photoinduced ET reaction in CVL and addressed the question of how they enable and control ET. In a fs pump–probe study of the CVL photophysics in solvents of different polarity, we found a strong connection between the solvation dynamics and the observable ${}^1\text{CT}_A \rightarrow {}^1\text{CT}_B$ population transfer. The ${}^1\text{CT}_B$ state is populated with a time-dependent rate, and the observed CT dynamics is significantly affected by the competition between solvent relaxation and reaction. In ionic solvents, it has recently been found that the ET of CVL shows strong environmental heterogeneity⁷⁴ instead of the temporal evolution found by us for the polar organic solvents.

We used TA measurements instead of the more usual time-resolved emission. At least for the present case of CVL, TA

proves to be a very sensitive and informative probe for the CT process. We want to point out that TA spectroscopy has already been used by others quite successfully to even study solvation without any additional reactive process.³³

Even though it might seem trivial, the energetic position of the educt and product is not explicitly treated in many of the theoretical and experimental studies concerning the solvent-controlled ET regime. It can, however, explain the strong variation of time constants attributed to solvation-controlled ET in different molecular systems in a straightforward fashion. These time constants cannot be uniformly correlated to the solvation dynamics because the energetics between donor and acceptor vary with the molecular systems. Similarly, the theoretical approaches only consider the influence of the solvent on the preexponential factor and implicitly assume the energetic configuration to be independent of time.^{68,75} The experimental findings in CVL clearly show that it is not only the solvation dynamics that is decisive for the control of the ET but also the amount of stabilization that is achieved on a certain time scale. Without sufficient energetic stabilization of the product state, no ET is found at all.

We believe that the present results and conclusions are relevant for a wide range of spiro-like donor–acceptor molecules with one bond mediating an ultrafast intramolecular ET process. For a large body of spiro-type molecules with both theoretical and practical relevance, such as, for example, photochromic spiropyranes and spirooxazines, CVL can be considered as a molecule that visualizes the CT processes underlying their photophysics and photochemistry.

The formation of the ¹CT_B state from the ¹CT_A is due to ET from the DMA group to the 6-DMAPd subunit with formation of an intramolecular exciplex. Directly after optical excitation, the energy separation is so large that we suggest to call the ET nonadiabatic at this early time. When the lowering of both states due to solvation leads to energetic equilibration, the ET turns into an adiabatic reaction.⁷⁵ The latter situation resembles the ET processes occurring faster than diffusive solvation both in intra-⁷ and in intermolecular^{63,76–78} CT reactions involving dimethylaniline as electron donor. Both CVL and the related MGL offer a number of advantages and may be used as model systems in controversies concerning ET rates^{17,78} in such systems. In both LTAMs, the electron donor is in direct contact (via a covalent bond) with the acceptor, so that no diffusional translation and reorientation is needed to induce ET. The ET process proceeds intramolecularly in a well-defined geometry, allowing one to study the ET kinetics and dynamics with only one mutual donor–acceptor orientation and distance. The experimental findings will consequently be much more directly comparable to theoretical studies without the need for extensive averaging.

Acknowledgment. Financial support from Grant 3T09A06929 from the Polish Ministry of Science and Higher Education and European Community Grant G5MA-CT-2002-04026 (J.K.) and The International Max Planck Research School on Advanced Photon Science (U.M.) is gratefully acknowledged. The collaboration was supported by a travel grant from the Deutsche Forschungsgemeinschaft and by the SFB 749 (Dynamik und Intermediate molekularer Transformationen).

References and Notes

- Bagchi, B.; Gayathri, N. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *107*, 1.
- Zusman, L. D. *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 295.
- For a review see Jortner, J.; Bixon, M., Eds. *Electron transfer: from isolated molecules to biomolecules*. *Adv. Chem. Phys.*; J. Wiley: New York 1999; Vols. 106–107.
- Weaver, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 463.
- (a) Kang, T. J.; Kahlow, M. A.; Giser, D.; Swallen, S.; Nagarajan, V.; Jarzēba, W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6800. (b) Kang, T. J.; Jarzēba, W.; Barbara, P. F.; Fonseca, T. *Chem. Phys.* **1990**, *149*, 81. (c) Tominaga, K.; Walker, G. C.; Kang, T. J.; Barbara, P. F.; Fonseca, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10485.
- Horng, M. L.; Dahl, K.; Jones, G., II.; Maroncelli, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 363.
- Tominaga, K.; Walker, G. C.; Jarzēba, W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10475.
- Barthel, E. R.; Martini, I. B.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12230.
- Saleh, N.; Kauffman, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7139.
- Glasbeek, M.; Zhang, H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1929.
- Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
- Kosower, E. M.; Huppert, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 127.
- Kahlow, M. A.; Kang, T. J.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6452.
- Kobayashi, T.; Takagi, Y.; Kandori, H.; Kemnitz, K.; Yoshihara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 416.
- Pöllinger, F.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E.; Anders, C.; Füscher, M.; Staab, H. A. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 645.
- Walker, G. C.; Åkesson, E.; Johnson, A. E.; Levinger, N. E.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3728.
- Baigar, E.; Gilch, P.; Zinth, W.; Stöckl, M.; Härter, P.; von Feilitzsch, T.; Michel-Beyerle, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 176.
- Son, D. H.; Kambhampati, P.; Kee, T. W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4591.
- Mataga, N.; Chosrowjan, H.; Taniguchi, S.; Shibata, Y.; Yoshida, N.; Osuka, A.; Kikuzawa, T.; Okada, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12191.
- Giaimo, J. M.; Gusev, A. V.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8530.
- Yoshihara, K.; Yartsev, A.; Nagasawa, Y.; Kandori, H.; Douhal, A.; Kemnitz, K. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1671.
- Iwai, S.; Murata, S.; Tachiya, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5963.
- (a) Jortner, J.; Bixon, M.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 131. (b) Bixon, M.; Jortner, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13061.
- Bixon, M.; Jortner, J. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 35.
- Bizjak, T.; Karpiuk, J.; Lochbrunner, S.; Riedle, E. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10763.
- Kovalenko, S. A.; Pérez Lustres, J. L.; Ernsting, N. P.; Rettig, W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10228.
- Kubo, M.; Mori, Y.; Otani, M.; Murakami, M.; Ishibashi, Y.; Yasuda, M.; Hosomizu, K.; Miyasaka, H.; Imahori, H.; Nakashima, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5136.
- Rosenthal, S. J.; Xie, X.; Du, M.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4715.
- Maroncelli, M. *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1.
- Barbara, P. F.; Jarzēba, W. *Adv. Photochem.* **1990**, *15*, 1.
- Jimenez, R.; Fleming, G. R.; Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *Nature* **1994**, *369*, 471.
- Ruthmann, J.; Kovalenko, S. A.; Ernsting, N. P.; Ouw, D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5466.
- Pérez Lustres, J. L.; Kovalenko, S. A.; Mosquera, M.; Senyushkina, T.; Flasche, W.; Ernsting, N. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5635.
- Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311.
- Åkesson, E.; Walker, G. C.; Barbara, P. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4188.
- Londregan, C. H.; Salsman, J. C.; Ronco, S.; Dolkas, L. M.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6236.
- Wang, Ch.; Mohny, B. K.; Akhremitchev, B. B.; Walker, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4314.
- Martini, I. B.; Barthel, E. R.; Schwartz, B. J. *Science* **2001**, *293*, 462.
- Karpiuk, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11183.
- Karpiuk, J.; Karolak, E.; Nowacki, J. *Pol. J. Chem.* **2008**, *82*, 865.
- Karpiuk, J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1078.
- Karpiuk, J.; Grabowski, Z. R.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3247.
- Fischer, O. *Chem. Ber.* **1879**, *12*, 1685.
- Stanetty, P.; Rodler, I.; Krumpak, B. *J. prakt. Chem.* **1993**, *335*, 17.
- Duxbury, D. F. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 381.
- Nagasawa, Y.; Ando, Y.; Kataoka, D.; Matsuda, H.; Miyasaka, H.; Okada, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2024.
- Kuzuya, M.; Miyake, F.; Okuda, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 791.
- Jarikov, V. V.; Neckers, D. C. *Adv. Photochem.* **2001**, *26*, 1, and references cited therein.

- (49) Karpiuk, J.; Svartsov, Y. N.; Nowacki, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 4070.
- (50) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3078.
- (51) The values of $\mu_e = 11.2$ D derived from a steady-state solvatochromic study and of the angle between $\vec{\mu}_e$ and $\vec{\mu}_g$ (34.8°) used here differ from those published earlier (ref 39) for 6-DMAPd (9.7 D, 32°) because of different μ_g values assumed (5.9 D from AM1 calculations in ref 39 instead of 6.55 D in ref 49 from the DFT method).
- (52) Shida, T. *Electronic absorption spectra of radical ions*; Elsevier: New York, 1988.
- (53) De Waele, V.; Beutter, M.; Schmidhammer, U.; Riedle, E.; Daub, J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 328.
- (54) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- (55) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- (56) Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- (57) The choice of different Onsager radii for both CT states has been discussed in detail in ref 39.
- (58) Hicks, J. M.; Vandersall, M. T.; Sitzmann, E. V.; Eisenthal, K. B. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 413.
- (59) In protic solvents, the solvation (as overall stabilization resulting from interactions with the solvent) of CVL comprises a contribution due to hydrogen bonding.
- (60) Calef, D. F.; Wolynes, P. G. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3387.
- (61) Simon, J. D. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2243.
- (62) Mohrschladt, R.; Schroeder, J.; Schwarzer, D.; Troe, J.; Vöhringer, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7566.
- (63) Nad, S.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 673.
- (64) Nad, S.; Pal, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1658.
- (65) For a bimolecular ET reaction with a given distance r_{DA} between a spherical donor (r_D) and acceptor (r_A), the reorganization energy is given by $\lambda_O = e^2/4\pi\epsilon_0[1/(2r_D) + 1/(2r_A) - 1/r_{DA}](1/n^2 - 1/\epsilon)$. Here, n and ϵ are the refractive index and dielectric constant of the solvent, respectively. In analogy to ref 39, we used $r_D = 3$ Å, $r_A = 3.6$ Å, and $r_{DA} = 4.3$ Å.
- (66) Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2084.
- (67) Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256.
- (68) Sumi, H.; Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4894.
- (69) Barbara, P. F.; Walker, G. C.; Smith, T. P. *Science* **1992**, *256*, 975.
- (70) Hilczner, M.; Tachiya, M. *J. Mol. Liq.* **2000**, *86*, 97.
- (71) Scherer, P. O. J.; Tachiya, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4149.
- (72) Denny, R. A.; Bagchi, B.; Barbara, P. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6058.
- (73) Burghardt, I.; Bagchi, B. *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 343.
- (74) Jin, H.; Li, X.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13473.
- (75) Gladkikh, V.; Burshtein, A. I. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4983.
- (76) Yoshihara, K.; Tominaga, K.; Nagasawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 696.
- (77) Castner, E. W., Jr.; Kennedy, D.; Cave, R. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2869.
- (78) Morandeira, A.; Fürstenberg, A.; Gummy, J.-C.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5375.

JP800863U

Anhang 4

DABCO or DMAP – what makes their difference in organocatalysis?

M. Baidya, S. Kobayashi, F. Brotzel, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 46, 6176 - 6179 (2007)

online erhältlich unter <http://www3.interscience.wiley.com>

Artikel DOI: [10.1002/anie.200701489](https://doi.org/10.1002/anie.200701489)

Anhang 5

Ambident reactivity of the nitrite ion revisited

A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, H. Mayr
Angewandte Chemie International Edition 44, 4623 - 4626 (2005)

online erhältlich unter <http://www3.interscience.wiley.com>

Artikel DOI: [10.1002/anie.200501274](https://doi.org/10.1002/anie.200501274)

Anhang 6

Ambident reactivity of the cyanate anion

H. F. Schaller, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr
Chemistry – A European Journal 14, 3866 - 3868 (2008)

online erhältlich unter <http://www3.interscience.wiley.com>

Artikel DOI: [10.1002/chem.200800314](https://doi.org/10.1002/chem.200800314)

Anhang 7

Ultrafast bidirectional dihydroazulene/vinylheptafulvene (DHA/VHF) molecular switches: the photochemical ring closure of vinylheptafulvene proven by a two pulse experiment

V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle
Journal of the American Chemical Society 124, 2438 (2002)

Ultrafast Bidirectional Dihydroazulene/Vinylheptafulvene (DHA/VHF) Molecular Switches: Photochemical Ring Closure of Vinylheptafulvene Proven by a Two-Pulse Experiment

Vincent De Waele,[†] Uli Schmidhammer,[†] Thomas Mrozek,[‡] Jörg Daub,^{*,‡} and Eberhard Riedle^{*,†}*Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Germany, and
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Regensburg, Germany*

Received September 21, 2001

Molecular switches are an active area of research¹ highly motivated by the potential applications in the field of optoelectronics and high repetition rate telecommunication² as well as by the essential role that they play in biomolecular systems for the conversion of light into chemical energy, the transport of biochemical information, and signal transmission across biological membranes.³

We study the photochromism of dihydroazulene that undergoes upon UV irradiation a ring opening leading to the vinylheptafulvene conformers. Dihydroazulene/vinylheptafulvene constitutes a promising family of photochromic compounds to develop ultrafast molecular devices. Indeed they fulfill a lot of requirements such as a very high quantum yield of conversion, a large shift of the absorption band on going from DHA to VHF, and a singlet state photoreaction path allowing a high fatigue resistance that make them very attractive for developing and studying molecular switches.⁴

The important change of the molecular electronic structure associated with the ring-opening process allows the photoswitching of electronic properties such as fluorescence, redox potentials, charge transfer, or polymer conductivity.^{4,5} However, up to now, only the ring opening, i.e., the conversion from DHA to VHF, can be photoinduced, while the back reaction proceeds by thermal activation. According to previous studies of the cyclopentane-DHA derivative,⁶ the presence of a conical intersection has been proposed to be responsible for the efficient internal conversion observed after excitation of the VHF conformer, and therefore responsible for the hindrance of the photochemical ring closure of VHF to DHA.

Femtosecond experiments are particularly adapted to study the elementary chemical processes that govern the ultrafast ring opening,⁷ but they also provide the possibility of acting on short-lived species⁸ and as reported in this communication discovering new photochemical pathways. We investigated in femtosecond pump-probe experiments the ring-opening mechanism of the 2-(4-cyanophenyl)-1,1(8a*H*)-azulenedicarbonitrile (hereafter **Ia/Ib** for the DHA and VHF forms, respectively). **Ia** undergoes, under UV irradiation at 360 nm, an efficient photoconversion to **Ib**,⁹ the final product has been identified as a trans conformer from X-ray analysis.¹⁰ Therefore, as described in Scheme 1, the conversion from **Ia** to **Ib** must involve a **Ib-cis** conformer. In our measurements, we observed after excitation of **Ia** by femtosecond pulses a 100 fs structural relaxation followed by the 1.2 ps ring opening¹¹ that may be associated with an ultrafast dissociative electron-transfer step from the cycloheptatriene C-8a carbon to the dicarbonitrile substituted C-1. The internal conversion to the **Ib-cis** ground state conformer proceeds within 15 ps (see Figure 1b). Figure 1a shows

Scheme 1. 2-(4-Cyanophenyl)-1,1(8a*H*)-azulenedicarbonitrile (**Ia**), Ring-Opening Mechanism

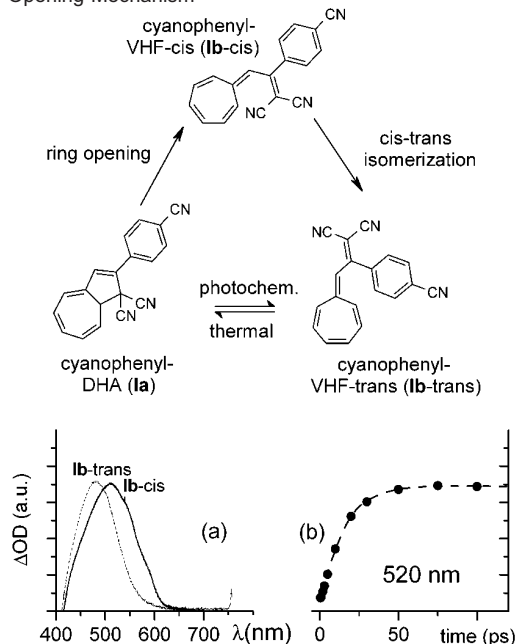


Figure 1. (a) Comparison of the **Ib-trans** absorption and the transient spectrum observed 100 ps after femtosecond irradiation at 375 nm (**Ib-cis**). (b) Time dependence of the change in optical density at 520 nm after excitation of **Ia** at 375 nm by a 100 fs pulse

that the transient spectrum after 100 ps¹² is still distinctly different from that of **Ib-trans**.¹³ The transient species formed within 15 ps is therefore the **Ib-cis** isomer, while the cis-trans isomerization must take place on the nano-, micro-, or even millisecond time scale and cannot be investigated with our femtosecond setup.

Compared to the cyclopentane-DHA, for which the final state is reached in <1 ps, the formation of the **Ib-cis** in 15 ps is relatively long, and suggests a strong modification of the topology of the potential energy surface between the two derivatives. On the basis of this observation, the question of a possible photoinduced back reaction from the **Ib-cis** isomer is opened, and can be addressed by a femtosecond two pump pulse experiment.

We probed the possibility of a photoinduced formation of **Ia** from **Ib-cis** by comparing the result of the irradiation of **Ia** in ethanol in two experiments. In the first one the sample of **Ia** was irradiated at 340 nm by 30 fs pulses with an energy of 110 nJ and a beam diameter of about 100 μ m at a repetition rate of 1 kHz for a time $t = 45$ min (corresponding to 2.7×10^6 single pulses) necessary to convert a significant amount of **Ia** to **Ib**. In the second

[†] Ludwig-Maximilians Universität.

[‡] Universität Regensburg.

* Address correspondence to these authors. E-mail: eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de and joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de.

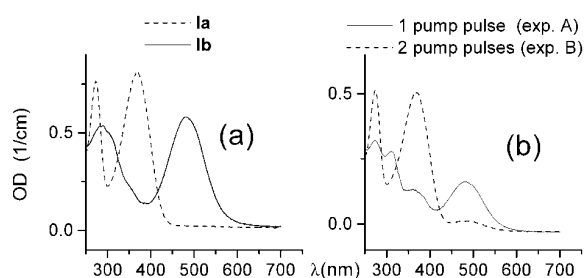


Figure 2. (a) Steady-state UV-vis absorption of **1a** in ethanol before and after cw irradiation at 340 nm and (b) after the one and two pump experiment.

experiment, a solution of **1a** (same concentration as the previous one) was irradiated by a sequence of two pulses, at the repetition rate of 1 kHz for the time t defined in the previous experiment. The first pulse at 340 nm triggered, as in the previous run and with the same intensity, the photoconversion of **1a** while the second pump pulse at 530 nm with an energy of 130 nJ, beam diameter of about 100 μm and delayed by 25 ps from the first pulse excited the **1b-cis** isomer. The samples were placed in a 1 mm cell that was in translation during the measurement to avoid any thermal effect and to refresh the excited volume. The pump-pump overlap was optimized by maximization of the absorption of the second pump pulse measured with our usual two-color pump-probe transient absorption setup.¹⁴ The pump pulses at 340 and 530 nm were generated by two blue pumped NOPAs.¹⁵

The resulting absorptions of runs A and B, respectively irradiation by a single and a two-pump sequence, are reported in Figure 2b. They are compared to the **1a** absorption and to the absorption of a solution of **1a** irradiated by a cw lamp at 340 nm (Figure 2a). In Figure 2a we observe the usual photoconversion from **1a** to **1b-trans**, reflected by the disappearance of the **1a** absorption (280 and 360 nm) and the growing-up of the **1b-trans** absorption at 320 and 480 nm. We can see from Figure 2b that sample A leads after single pump pulse irradiation to the same spectral changes as under cw irradiation. We can therefore conclude that the short pulses induced the same photoreactivity of **1a**.

By comparing the result of experiments A and B, we see clearly that less **1b-trans** is present in sample B than in A. Consequently there must be more **1a** molecules in sample B than in A. Moreover no new band, which would indicate a photodegradation of the sample in the two-pump pulse experiment, is observed. The photoinduced back reaction constitutes clearly the main photochemical pathway: After the two experiments, we left the two samples in the dark and observed after 15 h the thermal back reaction to the **1a** species. The original spectra as measured before the irradiation have been recovered. As a last precaution, we checked the effect of the pump at 530 nm on a solution of **1a** previously irradiated by a cw lamp at 340 nm. This sample contained the **1b-trans** species. We exposed this solution to the 530 nm laser pulses for the irradiation time t used in experiments A and B. No changes in the cw spectrum were observed after this pulsed irradiation. We have therefore established that the specific absorption difference between experiments A and B is due to the two-pump pulse sequence and we conclude that the irradiation at 530 nm of the short-lived **1b-cis** intermediate photoinduced the back reaction to the **1b** conformation, i.e. the ring closure from VHF to DHA.

Thus, we have demonstrated that when manipulated by femto-second pulses, the cyanophenyl-dihydroazulene derivatives possess the remarkable property of multimode-switching: a very fast photoreversible switch between the DHA and VHF-*cis* conformers,

and a thermal switch between the VHF-*cis* and DHA, via the VHF-*trans* conformation. These remarkable features open new promising perspectives for ultrafast logic functions at the molecular level,¹⁶ based on the DHA/VHF photochromic compounds.

Acknowledgment. Financial support by the Alexander von Humboldt-Foundation and the Deutsche Forschungsgemeinschaft are gratefully acknowledged. This research has been supported by a Marie Curie Fellowship of the European Community program "Improving Human Research Potential and the Socio-economic Knowledge Base" under contract no. HPMFCT-2000-00684. This work is part of Graduate College "Sensory Photoreceptors in Natural and Artificial Systems" granted by Deutsche Forschungsgemeinschaft (GRK 640/1).

Supporting Information Available: The steady-state spectra of samples A and B after the thermal back reaction, as well as the spectra concerning the pulsed irradiation of the **1b-trans** compounds (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001. Photochromism: Memories and Switches, Special issue of *Chem. Rev.* **2000**, *5*, 100.
- (2) Lainé, P.; Marvaud, V.; Gourdon, A.; Launay, J. P.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 711. Pina, F.; Melo, M. J.; Maestri, M.; Ballardani, R.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5556. Lukas, A. S.; Miller, S. E.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 931. *Femtosecond Technology: From basis research to application prospects*; Kamiya, T., Ed.; Springer series in photonics, Vol. 2; Springer: Berlin, 1999. Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504. Norsten, T. B.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1784. Otsuki, J.; Tsujino, M.; Lizaki, T.; Araki, K.; Seno, M.; Takatera, K.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7895. Deans, R.; Niemz, A.; Breinlinger, E. C.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863.
- (3) Hamp, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755–1776. Deng, X. W.; Quail, P. H. *Cell Develop. Biol.* **1999**, *10*, 121–129.
- (4) Mrozek, T.; Daub, J.; Ajayagosh, A. In *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001. Daub, J.; Mrozek, T.; Ajayagosh, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344*, 41–50 and references therein.
- (5) Daub, J.; Fischer, C.; Salbeck, J.; Ulrich, K. *Adv. Mater.* **1990**, *8*, 266. Daub, J.; Beck, M.; Knorr, A.; Spreitzer, U. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (7), 1399. Spreitzer, H.; Daub, J. *Liebigs Ann.* **1995**, 1637–1641. Watanabe, H.; Daub, J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2* (9), 1150. Gobbi, L.; Seiler, P.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 743–777.
- (6) Ern, J.; Petermann, M.; Mrozek, T.; Daub, J.; Kuldová, K.; Krysch, C. *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 332. Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Hunt, P. A.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1456–1470.
- (7) Ernsting, N. P. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159* (5, 6), 526. Ernsting, N. P.; Arthen-Engeland, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (14), 5592. Tamai, N.; Saika, T.; Shimidzu, T.; Irie, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4689. Handschuh, M.; Seibold, M.; Port, H.; Wolf, H. C. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 502. Häupl, T.; Zimmermann, T.; Hermann, R.; Brede, O. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6904. Anderson, N. A.; Shiang, J. J.; Sension, R. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10730. Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875.
- (8) Debreczy, M. P.; Svec, W. A.; Marsh, E. M.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8174. Goztoła, D.; Niemczyk, N. P.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5118.
- (9) Görner, H.; Fischer, C.; Gierisch, S.; Daub, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4110.
- (10) Daub, J.; Gierisch, S.; Klement, U.; Knöchel, T.; Mass, G.; Seitz, U. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 263.
- (11) Beutter, M. Ph.D. Thesis, München, 2001.
- (12) A solution of **1a** in ethanol was irradiated at 375 nm by 100 fs pulses delivered by a 1 kHz amplified Ti:Sa laser. The transient spectra of the sample on the 2–500 ps time scale after the UV excitation were recorded using a white-light continuum. Work in collaboration with G. Buntinx from the university of Lille (France); to be submitted for publication.
- (13) for comparison: *s-cis*-butadiene absorbs at longer wavelength compared with *s-trans*-butadiene: Squillacote, M. E.; Sheridan, R. S.; Chapman, O. L.; Anet, F. A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3657–3659.
- (14) Lochbrunner, S.; Wurzer, A. J.; Riedle, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1699.
- (15) Wilhelm, T.; Piel, J.; Riedle, E. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1494. Riedle, E.; Beutter, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S.; Zinth, W. *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 457.
- (16) deSilva, A. P.; McClenaghan, N. D.; McCoy, C. P. *Molecular Logic Gates*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001; pp 339–361.

JA017132S

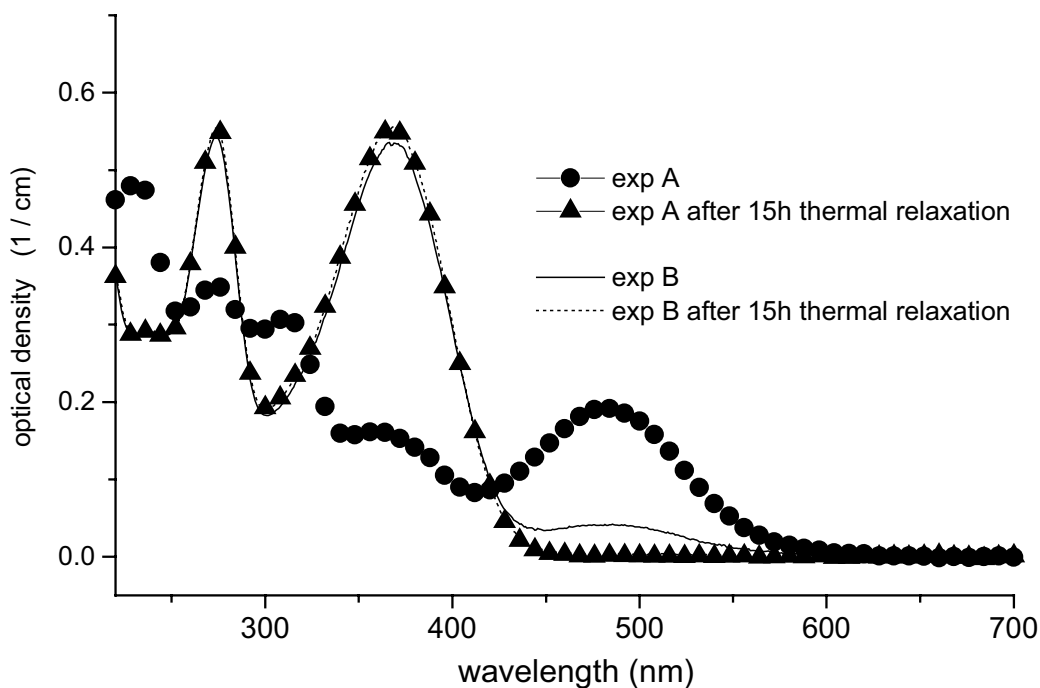


Figure A : Absorption spectra of 1,1(8aH)-azulendicarbonitrile,2-(4-cyanophenyl) in acetonitrile immediately after one-pulse (exp. A) and two-pulse (exp. B) irradiation, and after 15h thermal relaxation in the dark. Please notice that in both case the same absorption spectrum of DHA is recovered. This confirms that the excitation of the VHF-cis in the two pulses experiment leads to the formation of DHA without photodegradation.

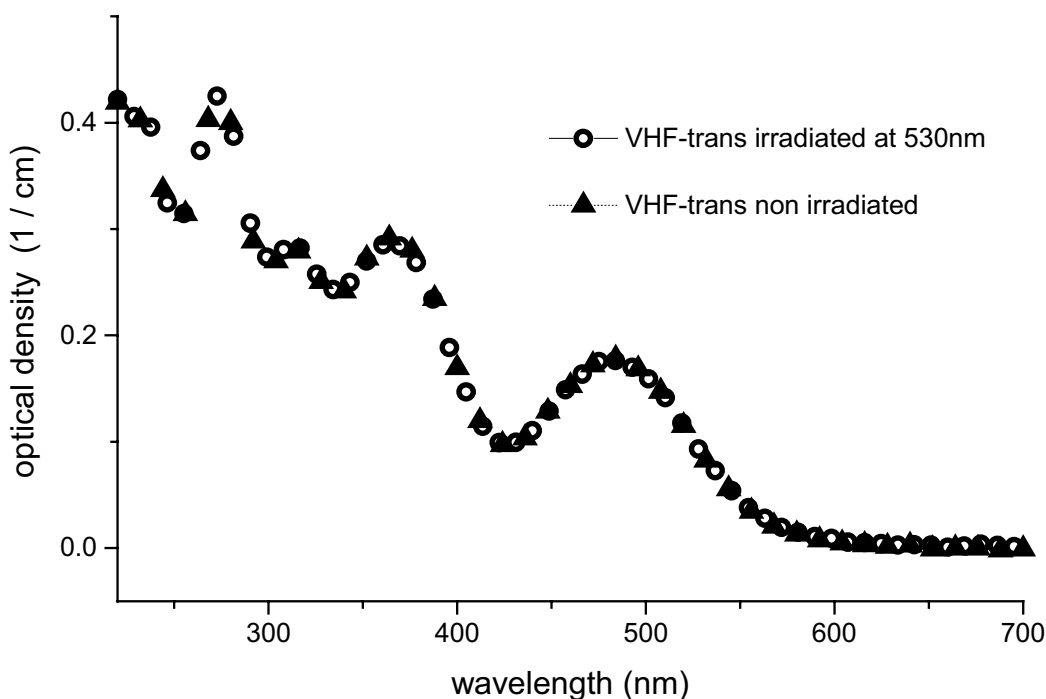


Figure B : Comparison of the absorption spectrum of a solution of VHF-trans in acetonitrile (generated by irradiation of DHA at 360nm) after one hour of irradiation by 100fs pulses at 530nm (open circle) and left in the dark for one hour (triangle). The two spectra are identical, the excitation at 530nm of the VHF-trans doesn't induce the photochemical back reaction to the DHA.

Anhang 8

Switching dynamics of the photochromic 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene probed by sub-30 fs spectroscopy

V. De Waele, M. Beutter, U. Schmidhammer, E. Riedle, J. Daub
Chemical Physics Letters 390, 328 - 334 (2004)

Switching dynamics of the photochromic 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene probed by sub-30 fs spectroscopy

Vincent De Waele ^a, Matthias Beutter ^a, Uli Schmidhammer ^a,
Eberhard Riedle ^{a,*}, Jörg Daub ^b

^a *Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstraße 67, 80538 München, Germany*

^b *Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Regensburg, Germany*

Received 27 October 2003; in final form 7 April 2004

Available online 6 May 2004

Abstract

We report the first time resolved investigation of the ring opening dynamics of the 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene (CN-DHA) towards its vinylheptafulvene (CN-VHF) isomer. The kinetics are measured by sub-30 fs transient absorption spectroscopy for numerous probe wavelengths from 485 to 690 nm. The ring opening takes place within 1.2 ps on the CN-DHA-VHF S_1 potential energy surface. It is followed by the internal conversion from CN-VHF- S_1 to CN-VHF- S_0 in 13 ps. We observe coherent oscillations of low frequency modes (150, 190, 330 and 500 cm^{-1}) that are closely associated with the skeleton motions driving the CN-DHA structural changes immediately after the 30 fs UV excitation.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Photochromism [1] is the property of molecules to undergo under light excitation a reversible transformation between two isomers A and B. The former absorbs usually in the near UV while the absorption of the latter is strongly red shifted (positive photochromism). The back-reaction from B to A might also be triggered by light or proceed along a thermal ground state pathway. This reversible change of the electronic properties makes the photochromic compounds very attractive to develop molecular devices that respond extremely fast, even on typical molecular time scales. A great effort is therefore paid to synthesize new photochromic compounds suitable to realize molecular switches [2,3]. While the synthesis of these molecules is an active area of research, the investigation of the

photochemical mechanism has up to now received comparatively limited attention [4–17]. The theoretical approach is difficult due to the size of these compounds. But the difficulty of apprehending the photochromism lies in the origin of the process itself. The change of the electronic properties between A and B is due to a strong structural rearrangement like a bond cleavage, electrocyclisation, ring opening or proton transfer. From time resolved studies of various families of photochromic compounds, it is known that the initial step of the reaction can proceed in hundreds of femtoseconds along a singlet excited state pathway. On this time scale, the kinetic of the reaction cannot be simply described in term of equilibrated state-to-state evolution. Two aspects are particularly critical. The first one is the interplay between the dynamics of the process and the redistribution of the vibrational energy deposited during the excitation process. The second aspect is the multidimensionality of the process. After the initial chemical step responsible for the photochromism, the molecule evolves often along a different direction toward the final product. The location of the

* Corresponding author. Fax: +49-89-2180-9202.

E-mail addresses: riedle@physik.uni-muenchen.de (E. Riedle), joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de (J. Daub).

crossing of these different directions influences strongly the overall properties of the considered photochromic compounds, especially in the case when the crossing happens in the vicinity of the Franck–Condon (FC) region [18]. From this it appears evident that structural and vibrational information along the reaction path are particularly important to understand the photochromism process.

The coherent vibrational spectroscopy in the time domain which reveals vibrational information from the wavepacket propagation is a powerful alternative to spectroscopy in the frequency domain to investigate ultrafast processes taking place on the sub-picosecond time scale in soluted molecules. In this Letter, we report the first investigation of the ring opening mechanism of photochromic molecules with a time resolution better than 40 fs.

We study the photochromism of dihydroazulene/vinylheptafulvene (DHA/VHF) [19–24] molecules that are promising candidates to develop molecular switches, and we report here the results obtained with the 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene (CN-DHA) derivative. After excitation around 350 nm in the S_0 – S_1 absorption band, CN-DHA undergoes an efficient photoconversion to the CN-VHF

conformer [25], that absorbs around 460 nm (see Fig 1). From X-ray analysis, the *s-trans* conformation of CN-VHF (CN-VHF-*s-trans*) has been identified as the stable photoproduct [26]. Left in the dark, the CN-VHF-*s-trans* returns to the CN-DHA form with a half-life of around one hour at room temperature. We are interested in the photoconversion from CN-DHA to CN-VHF which involves two structural mechanisms: (a) a ring opening leading to the CN-VHF-*cis* conformer; (b) the *s-cis*–*s-trans* isomerization of VHF¹. We have recently shown that this isomerization is slower by several orders of magnitude than the ring opening itself [27]. This was confirmed by ns flash photolysis revealing a 10 μ s dynamic for the isomerization [28]. As a remarkable consequence we were able to photoinduce the back reaction from the CN-VHF-*s-cis* to the CN-DHA in a two-pump pulses experiment [27]. In this Letter, we detail the first step of the CN-DHA to CN-VHF-*s-cis* photoconversion, i.e. the dynamics of the ring opening mechanism of CN-DHA.

2. Experimental

Our pump-probe set-up is based on two NOPAs [29,30] synchronously pumped at 400 nm by 80 fs pulses from a 1 kHz Ti:Sa regenerative amplifier. The pump pulses at 350 nm were generated using a two stage NOPA that delivered pulses at 700 nm with an energy of about 5 μ J energy. After precompression with chirped-mirrors (R&D Lézer-Optika Bt, Budapest), the pulses were focused by a 200 mm lens into a 100- μ m BBO crystal to generate the pump pulses at 350 nm. After compression in a fused silica prism compressor, pump pulses with a duration of about 30 fs and with an energy of 500 nJ were available. Probe pulses were generated using a single stage NOPA in the range of 485–690 nm. After compression in another fused silica prism compressor pulses shorter than 30 fs were obtained for all the probe wavelengths. Typical pump-probe cross correlation lengths measured by difference frequency generation in a 25 μ m BBO crystal at the place of the sample were 35–40 fs.

The pump and probe pulses were focused by an off-axis parabolic mirror into a 120 μ m thick flow cell. The transmission change ($\Delta T/T_0$) of the probe pulses was detected shot per shot with photodiodes and recorded for a pump-probe delay up to 100 ps.

CN-DHA was synthesized according to the published procedure [26,31] and dissolved in methanol ($c = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/l) and acetonitrile ($c = 1.3 \times 10^{-3}$ mol/l). The

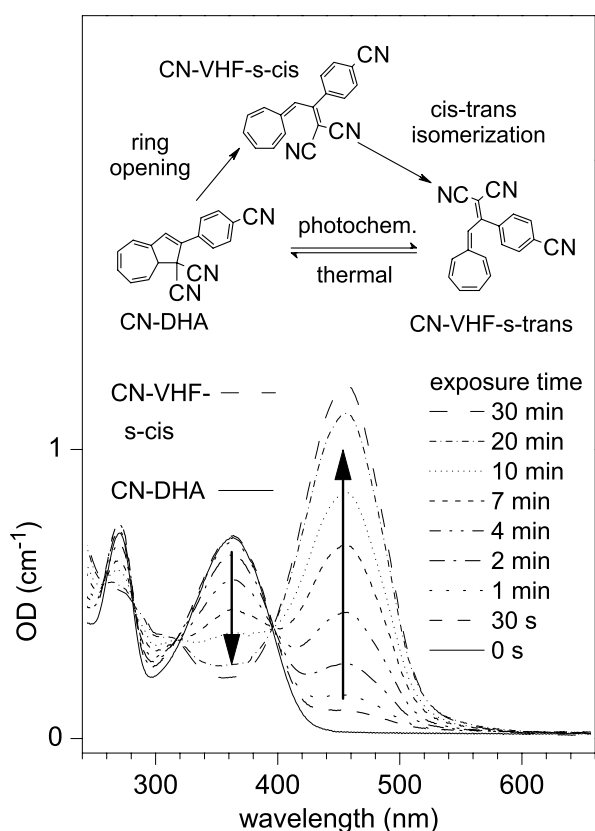


Fig. 1. CN-DHA to CN-VHF reaction scheme (top) and change of the absorption spectrum of a CN-DHA solution in cyclohexane upon cw irradiation at 350 nm (bottom).

¹ *s-cis* and *s-trans* are stereoisomers which differ in the exocyclic C–C single bond of the VHF form.

concentrations correspond to a pump transmission of 0.5. The energy of the pump pulses at the sample was in the range of 50–80 nJ per pulse in order to excite only a few percent of CN-DHA and to remain in a linear absorption regime. Under these conditions the typical value of the recorded transmission change was around 2% with an accuracy better than 0.1%.

3. Results

Fig. 2 shows the time evolution of the transmission change after excitation of CN-DHA dissolved in

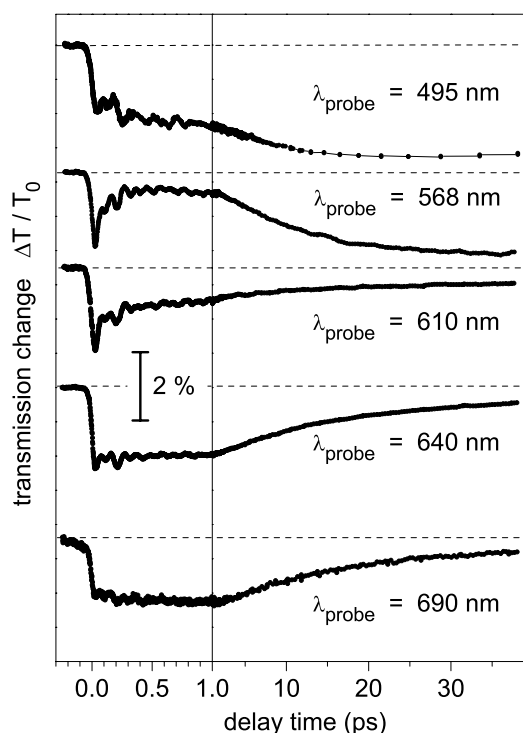


Fig. 2. CN-DHA to CN-VHF photoconversion in methanol probed at different wavelengths after excitation at 350 nm by 30 fs laser pulses.

methanol at 350 nm for a pump-probe delay up to 40 ps. We observed at all wavelengths a negative transmission change whose kinetics are characterized by two clearly distinct time scales: A slower one on the tens of picoseconds timescale, and a faster picosecond dynamic. We observed moreover at all wavelengths an oscillatory component appearing within the pump pulse duration and whose amplitude decays during the first picosecond. At all wavelengths, the kinetics were reproduced by the model function $F(t)$ that includes the contributions of exponential decays and damped oscillatory terms. To receive a realistic model function these contributions were convoluted with the pump-probe cross-correlation function $CC(t)$ which was assumed to be Gaussian

$$F(t) = CC(t) \otimes \left(a_0 + \sum_i a_i (e^{-t/\tau_i} - 1) \right) + \sum_i (CC(t) \otimes b_i e^{-t/\tau_i}) \sin(2\pi\nu_i t + \Phi_i).$$

In this expression τ_i are the time constants, ν_i the wavenumbers in cm^{-1} and Φ_i the phases. It can easily be verified using the convolution of a measured cross correlation with different exponential model functions, that this approximation still allows changes of 10 fs of a 100 fs decay to be detected. The explicit value of such an extremely fast time constant might well be influenced by the other parameters to a slightly larger degree. To avoid a possible interplay of exponential contributions with rapidly damped oscillations, we fitted the data according to the following procedure: First we took into account only the exponential terms. We fitted the signal, subtracted the contributions of the decays, and calculated the Fourier transform of the remaining oscillatory part. We then performed a global fit, including the oscillatory term at the most prominent frequency present in the Fourier spectrum. We repeated this procedure until all components of the Fourier spectra vanished. For the fitting procedure a stochastic algorithm and a nonlinear least square fit were used and both produced identical results.

Table 1

Exponential contributions to the fit of the transient traces recorded after excitation at 350 nm of CN-DHA in methanol (respectively, acetonitrile at 485 nm) by 30 fs pump pulses

λ_{probe} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	a_1/a_0	a_2/a_0	a_3/a_0	a_0
485	0.35	—	10.2	−0.25	—	0.16	−0.97
495	0.21	1.10	11.3	−0.50	−0.11	−0.77	−1.42
530	0.08	1.23	12.4	0.83	0.32	−2.33	−1.30
545	0.10	1.20	12.5	0.83	0.3	−2.21	−0.76
568	0.08	1.25	12.3	0.78	0.10	−0.86	−2.62
610	0.10	1.26	12.8	0.53	0.14	0.15	−2.62
628	0.11	1.21	15.6	0.35	0.07	0.48	−2.86
640	0.10	1.20	15.1	0.16	−0.05	0.78	−4.82
665	0.10	1.23	12.9	0.02	−0.24	1.10	−1.19
690	0.06	1.35	13.5	−0.02	−0.30	1.21	−1.64

In this table the amplitudes of the decays (a_i) were normalized to the amplitude at $t = 0$ (a_0).

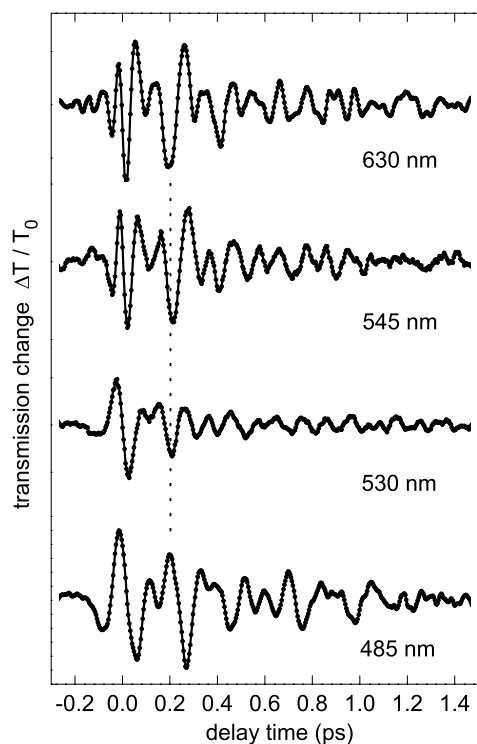


Fig. 3. The oscillatory contribution to the kinetic traces at 485 and 630 nm in acetonitrile, and at 530 and 545 nm in methanol.

The contributions of the exponential component to the fit are listed in Table 1 for nine probe wavelengths. At all the wavelengths the time constants are very similar and all the traces were well reproduced using time constants of about 100 fs, 1.2 and 13 ps. Only the fit values at 485 and 495 nm slightly differ from the ones at the other wavelengths.

4. Discussion

4.1. VHF S_1 – S_0 internal conversion

We observe after 1 ps a strong absorption that increases between 485 and 568 nm with a time constant of 13 ps and decreases with the same time constant at 610 nm and above. As neither CN-DHA and CN-VHF-*s-trans* (see Fig. 1) nor CN-VHF-*s-cis* [27] in the electronic ground state absorb at 610 nm or above nor do they emit in this spectral range after excitation at 350 nm, the positive change of transmission above 600 nm is attributed to the decay of an excited electronic state. The remaining absorption socket in the traces at 610, 640 and 690 nm disappears after excitation of the sample with 100 fs pulses at 375 nm [28] and we therefore attribute it tentatively to solvated electrons. In Section 5, we assign the time constant of 13 ps to the internal conversion to the ground state CN-VHF-*s-cis* which is

Table 2

Oscillatory contributions to the fit of the transient traces recorded after excitation at 350 nm of CN-DHA by 30 fs pulses

λ_{probe} (nm)	$\bar{\nu}_i$ (cm ⁻¹)	b_i	τ_i (ps)	Φ_i (°)
485	191	0.13	0.59	298
	294	0.10	0.28	276
	318	0.09	0.60	332
495	139	0.39	0.23	147
	189	0.21	0.45	342
	315	0.27	0.27	60
530	159	0.02	0.58	159
	190	0.07	0.39	144
	335	0.06	0.60	138
545	144	0.04	0.23	190
	188	0.07	0.41	135
	332	0.08	0.56	120
568	155	0.12	0.40	158
	192	0.18	0.49	153
	332	0.28	0.39	131
610	147	0.18	0.30	173
	193	0.31	0.28	148
	326	0.25	0.32	132
628	149	0.36	0.21	178
	196	0.20	0.35	139
	322	0.46	0.20	144
640	147	0.27	0.31	181
	190	0.29	0.22	134
	325	0.39	0.39	140
665	160	0.06	0.62	155
	326	0.08	0.55	142
690	193	0.14	0.31	240
	320	0.14	0.32	173

then followed by the rearrangement to the final *trans* conformer within 10 μ s [28].

4.2. Vibrational relaxation and ring opening dynamics

On the sub-picosecond time scale, we observe a very fast exponential decay of about 100 fs at all the wavelengths in the range 530–640 nm and a strong modulation of the signal at all the probe wavelengths. The oscillatory contribution to the kinetic traces at 485 and 630 nm in acetonitrile, and 530 and 545 nm in methanol are plotted in Fig. 3. The spectral analysis of the oscillatory part reveals the presence of three main components at about 150, 190 and 330 cm⁻¹ (see Table 2). At 665 and 690 nm only one of the two lower modes is observed, because of the small amplitude of the oscillations at these wavelengths. By very short pulse excitation (crosscorrelation width of about 30 fs) which was applied at the 630 nm probe wavelength we were able to excite coherently up to more than 550 cm⁻¹ and a supplementary oscillation is observed around 500 cm⁻¹. The oscillations are damped with a time constant of

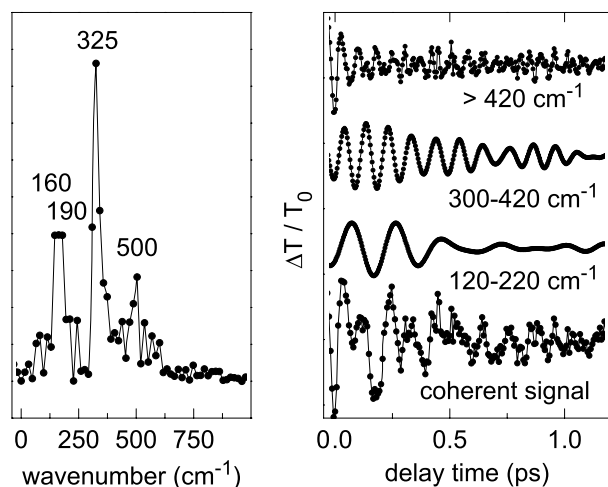


Fig. 4. Spectral analysis of an oscillatory component (CN-DHA in acetonitrile, $\lambda_{\text{probe}} = 630$ nm, $\lambda_{\text{pump}} = 340$ nm). On the left side the Fourier transformation of the oscillatory component is reported. The figure on the right side shows the damping time of the different spectral components, extracted from the coherent signal using a band-pass or high-pass filter.

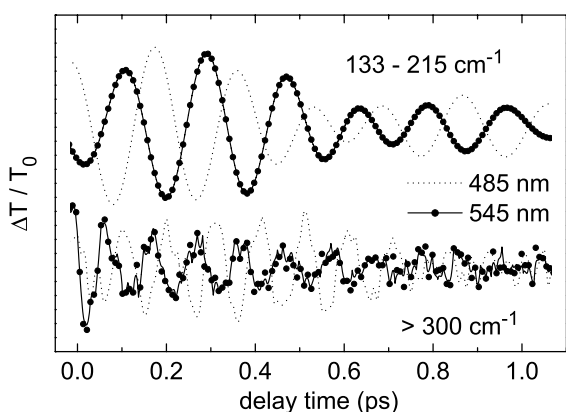


Fig. 5. Coherent signal at 485 and 545 nm after spectral filtering by a band-pass filter between 133 and 215 cm^{-1} (top) and high-pass filter (bottom).

380 ± 130 fs for the three lowest components, whereas the higher one is damped within about 70 fs. As an example of the spectral analysis, the Fourier spectrum and the oscillatory components separated by spectral filtering are reported in Fig. 4 for the 630 nm probe wavelength. The results from the fit are grouped in Table 2.

A remarkable point is the phase jump of the oscillation between the 485 and 495 nm probe wavelength on one side and the probe wavelength above 530 nm on the other side. In Fig. 5, we compare the phase of the oscillations present at 545 nm with the ones at 485 nm. We can clearly observe the phase shift of π for all the components as a typical signature of a vibronic wavepacket. The absolute values of the phase vary slightly for the different probe wavelengths according to the exper-

imental accuracy of about 10 fs. However, there is a significant deviation from 0 or 180° for the 190 and 330 cm^{-1} mode. This is an indication [32] that the molecule in the excited state undergoes some relaxation process on the time scale of the vibrational period.

According to the data analysis, the oscillations appear immediately after the pulse excitation. The wavepacket is excited within the crosscorrelation and thus does not result from a fast reactive process. Moreover, the observed phase jump indicates also that we do not observe a modulation of a population growth. We assign therefore the observed modulation to the wavepacket oscillating around the DHA S_1 state minimum. The oscillating normal modes indicate the initial direction of the reaction from the FC region. The wavepacket accelerates from the FC point along the direction of the steepest descent on the potential energy hypersurface. Along directions with a bound character the wavepacket will be reflected and eventually the periodic motion results. Along directions without significant barrier photochemistry or photophysics will result. The initial propagation of the wavepacket is therefore the same for the bound periodic motions and the photochemistry. From the analysis of the normal modes [28], we know that all observed modes are nonplanar and strongly distort the CN-DHA in the very region of the geometry, where the dissociation occurs. From X-ray analysis [26] it is known that VHF is much more planar than DHA and therefore the modes observed in the pump-probe traces are likely to support the ring opening.

From the dephasing time of the wavepacket we can estimate the time of the vibrational relaxation for the low frequency modes. From Fig. 3 and Table 2, we see that this damping time is a few hundreds of femtoseconds. The observed variations in the damping time are probably due to both the highly complex situation that has to be modeled by a limited number of parameters (two modes might be effectively modeled by a single oscillatory component in the fit function) and the overall structural relaxation of CN-DHA* contributing differently to the signals at different wavelengths.

We excite the S_1 state with an excess of energy of about 3000–4000 cm^{-1} . Because of the wide spread geometric differences between CN-DHA and CN-DHA* the wavepacket will move away from the FC point immediately after the ultrafast optical excitation. For a recent example that molecules of the size of DHA globally change their geometry upon electronic excitation compare [33]. This corresponds to small, yet quite general changes of the internal coordinates and consequently also along many normal modes. The multidimensional dynamics together with the anharmonic coupling between the modes leads to a change of the transient absorption spectrum on the time scale of the vibrational period of the modes. We therefore associate the 100 fs signal component with this conformational or

geometric relaxation that is also observed for other molecules of similar size and called IVR by Kovalenko et al. [34] and Rubtsov and Yoshihara [35]. The structural relaxation after the excitation of CN-DHA leads to the minimum of the S_1 state $^1\text{CN-DHA}^*$. This is in agreement with the studies of the fluorescence of DHA that have identified the $^1\text{DHA}^*$ state as the emitting state [25].

The fast initial step is followed by the ring opening, i.e., the $^1\text{CN-DHA}^*$ to $^1\text{CN-VHF-s-cis}^*$ conversion with the 1.2 ps time constant. The conversion is associated with a decay of the absorption in the range from 530 to 628 nm and an increase of the S_1 – S_n absorption bands at the neighboring red, respectively, blue spectral regions indicated by the probe wavelengths 640, 665, 690 and 495 nm in methanol. The absence of this increase at 485 nm in acetonitrile can be explained by a blue shift of the isobestic point which is located around 510 nm in methanol. This sensitivity of the excited CN-VHF-s-cis absorption to the polarity of the solvent results from the known dipolar structure after the ring opening. It also results in a shifted absorption of the S_0 – S_1 transition of the CN-VHF-s-cis groundstate [25,26].

5. Conclusions

We characterized the ultrafast dynamics of the ring opening dynamics of the 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene (CN-DHA) photochromic compound. A wavepacket propagation was observed and four normal modes at 150, 190, 330 and 500 cm^{-1} were identified. This propagation reflects the initial structural evolution from the FC region to the minimum of the S_1 CN-DHA state potential energy surface. The ring opening proceeds therefore by an initial relaxation to the S_1 CN-DHA minimum and is followed by the conversion to the CN-VHF S_1 state within 1.2 ps and an internal conversion to the CN-VHF-s-cis ground state. This dynamic differs strongly from the behavior of another DHA derivative, the cyclopentane-annulated derivative 1,2,3,8a,9-pentahydrocyclopent[a]azulene-9,9-dicarbonitril (CP-DHA) for which the ring opening has been found to proceed directly from the FC region to the CP-VHF S_0 state within 0.6 ps [11]. The difference of the two behaviors, and notably the initial relaxation to the CN-DHA S_1 state and the subsequent possibility of internal conversion to the ground state CN-DHA, explain nicely the fact that the efficiency of the CN-DHA–CN-VHF conversion is equal to between 0.35 (in ethanol) and 0.6 (in acetonitrile) [25] but close to 1 for CP-DHA.

Acknowledgements

We are grateful to Dr. Thomas Mrozek for helpful discussions and to M. Lutz for preparing CN-DHA.

This work is part of Graduate College ‘Sensory Photo-receptors in Natural and Artificial Systems’, Regensburg University, granted by Deutsche Forschungsgemeinschaft (GRK 640). It was supported by a Marie Curie Fellowship of the European Community program (contract number HPMFCT-2000-00684). Financial support of the Alexander von Humboldt foundation is also acknowledged.

References

- [1] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 639.
- [2] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [3] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1717.
- [4] N.P. Ernstring, *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989) 526.
- [5] N.P. Ernstring, T. Arthen-Engeland, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5502.
- [6] N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu, M. Irie, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4689.
- [7] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H.C. Wolf, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 502.
- [8] T. Häupl, T. Zimmermann, R. Hermann, O. Brede, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 6904.
- [9] N.A. Anderson, J.J. Shiang, R.J. Sension, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 10730.
- [10] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1875.
- [11] J. Ern, M. Petermann, T. Mrozek, J. Daub, K. Kuldova, C. Krysch, *Chem. Phys.* 259 (2000) 331.
- [12] J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Krysch, *Chem. Phys.* 246 (1999) 115.
- [13] J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Krysch, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 1741.
- [14] P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10815.
- [15] M. Boggio-Pasqua, M.J. Bearpark, P.A. Hunt, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1456.
- [16] M. Rini, A.-K. Holm, E.T.J. Nibbering, H. Fidder, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3028.
- [17] A.-K. Holm, M. Rini, E.T.J. Nibbering, H. Fidder, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 214.
- [18] M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, T. Vreven, S. Klein, P. Celani, M.A. Robb, *Farad. Discuss.* 110 (1998) 51.
- [19] T. Mrozek, J. Daub, A. Ajayagosh, in: B.L. Feringa (Ed.), *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp. 63–106.
- [20] J. Daub, T. Mrozek, A. Ajayagosh, *Mol. Crystallogr. Liq. Crystallogr.* 344 (2000) 41.
- [21] J. Daub, M. Beck, A. Knorr, U. Spreitzer, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1399.
- [22] H. Spreitzer, J. Daub, *Liebigs Ann.* (1995) 1637.
- [23] H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1150.
- [24] L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* 84 (2001) 743.
- [25] H. Görner, C. Fischer, S. Gierisch, J. Daub, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4110.
- [26] J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2631.
- [27] V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 2438.
- [28] V. De Waele, G. Buntinx, U. Schmidhammer, E. Riedle (submitted).
- [29] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494.

- [30] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 457.
- [31] J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* 2 (1990) 366.
- [32] A.T.N. Kumar, F. Rosca, A. Widom, P.M. Champion, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 701.
- [33] R. de Vivie-Riedle, V. De Waele, L. Kurtz, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10591.
- [34] S.A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N.P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3256.
- [35] I.V. Rubtsov, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 10202.

Anhang 9

In situ incorporation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU colloidal crystals

S. Mintova, V. De Waele, U. Schmidhammer, E. Riedle, T. Bein
Angewandte Chemie International Edition 42, 1611 - 1614 (2003)

online erhältlich unter <http://www3.interscience.wiley.com>

Artikel DOI: [10.1002/anie.200219900](https://doi.org/10.1002/anie.200219900)

Anhang 10

Photochemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole encapsulated in nanosized zeolites

S. Mintova, V. De Waele, M. Hözl, U. Schmidhammer, B. Mihailova, E. Riedle, T. Bein
Journal of Physical Chemistry A 108, 10640 - 10648 (2004)

Reprinted with permission from S. Mintova, V. De Waele, M. Hözl, U. Schmidhammer, B. Mihailova, E. Riedle, T. Bein, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 108, No. 48, 10640 - 10648 (2004). Copyright 2004 American Chemical Society.

Photochemistry of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole Encapsulated in Nanosized Zeolites

S. Mintova,^{*,†} V. De Waele,^{‡,§} M. Hölzl,[†] U. Schmidhammer,[‡] B. Mihailova,[†] E. Riedle,^{*,‡} and T. Bein^{*,†}

Department of Chemistry, LMU, Butenandtstrasse 11, 81377 Munich, Germany,
Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU, Oettingenstrasse 67, 80538 Munich, Germany,
and Laboratoire de Chimie Physique-UMR 8000, Université Paris Sud 11, Bat 349, 91405 Orsay, France

Received: May 14, 2004; In Final Form: August 31, 2004

The in situ incorporation and characterization of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) in the cages of nanosized FAU zeolites is reported. We demonstrate the advantage of using colloidal zeolite solutions to perform subpicosecond transient experiments on nanosized host/guest systems. FAU molecular sieve is prepared from precursor solutions containing as organic template only tetramethylammonium hydroxide (TMA) or both molecules HBT and TMA, using a hydrothermal treatment at 90 °C for 70 h. In situ dynamic light scattering investigations of the precursor solutions and the crystalline suspensions are performed with the original sample concentrations using a backscattering mode. The radius of the amorphous entities formed in the TMA-containing precursor solutions is about 25 nm, while that of the amorphous species in the HBT/TMA precursor solution is about 15 nm. The final particle size of FAU and HBT/FAU colloidal zeolites is 100 and 80 nm, respectively. The encapsulation of HBT with different concentrations into the large pore FAU molecular sieve host is confirmed by Raman, infrared, and ¹³C solid-state NMR spectroscopies. The spectroscopic data reveal that the HBT molecules are incorporated in the nanosized zeolite particles, thus leading to changes in the environment of the TMA ions as well as in the local atomic arrangements of the FAU structure. At high concentration of HBT, a large fraction of the sodalite cages are destroyed, and the HBT and TMA molecules are located in the subsequently formed cavities. Steady-state UV–vis spectra also reveal the presence of the keto HBT-conformers inside the FAU zeolite nanocrystals. Upon UV excitation, the HBT molecules occluded in the zeolite nanoparticles undergo ultrafast intermolecular proton transfer within 1.5 ps.

Introduction

The versatile properties of molecular sieves have led to wide-ranging applications in fields such as catalysis, ion exchange, sensors, membranes, etc. Numerous new structures in which the molecular sieve materials have served as hosts for the supramolecular organization of ions, complexes, and clusters have been reported. Such structures are being used for the preparation of nonlinear optical systems, micro lasers, artificial antenna systems, photoinduced switches, information storage, pigments, etc.^{1–5} The periodic system of well-defined cavities in zeolite-type crystals can maintain preferred orientations of organic guest molecules in the hosts, in contrast to amorphous solid-state materials in which the active centers are not regularly ordered.^{6,7} For these applications, synthesis procedures for embedding different organic molecules such as azo dyes and spiropyrans have been established.^{8–10} Widely investigated dyes were incorporated in molecular sieves such as zeolite Y, X, L, and AlPO₄-5.^{11–18} The inclusion of dye molecules in the cavities of micro- as well as mesoporous materials that are stable toward extraction can be accomplished either via in situ ship-in-a-bottle synthesis or via covalent attachment on free silanol groups.

The synthesis of well-defined nanoscale zeolite crystals has been established in recent years. It has been shown that nanoscale amorphous gel particles are formed in the precursor solutions before long-range crystalline order is established. The chemistry of zeolite formation depends on many factors including the type of the initial precursor solutions, solubility of various species, aging time, crystallization temperature, time of heating, etc.^{19–22} The ability to synthesize colloidal nanoparticles uniform in size, shape, composition, and bulk properties has played an important role in elucidating and understanding the optical behavior of some organic molecules incorporated in such materials. Moreover, colloidal molecular sieves can have high colloidal stability in different solvents with respect to further agglomeration and sedimentation. These features make the encapsulation of functional optical molecules in nanoscale zeolite suspensions an attractive synthetic target.

The compounds used to realize molecular devices undergo fast photochemical changes upon excitation with light. Their properties depend on the fast initial transformation that commonly takes place on the picosecond time scale or even faster. Complementary to the knowledge of the photoreactivity of the guest itself, investigating the molecular dynamics at the picosecond time scale provides information about the molecular motions in the zeolite and about the host/guest interactions. The investigation of intrazeolite photoreactivity has been the subject of a number of experimental studies, but the question of the molecular dynamics and reactivity on a picosecond time scale is slightly addressed. Up to now, most of the time-resolved

* Corresponding author. Phone: +4989 21807625. Fax: +4989 21807622.
E-mail: svetlana.mintova@cup.uni-muenchen.de.

[†] Department of Chemistry, LMU.

[‡] Department of Biomolecular Optics, LMU.

[§] Université Paris Sud 11.

TABLE 1: Chemical Compositions of the Initial Precursor Mixtures Used for Preparation of FAU and HBT/FAU Samples

samples	HBT	(TMA) ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	EtOH	HBT/(TMA) ₂ O
FAU		2.1	1.0	4.3	136	15	0
HBT/FAU-1	3.8×10^{-3}	2.1	1.0	4.3	136	15	0.0018
HBT/FAU-2	5.1×10^{-3}	2.1	1.0	4.3	136	15	0.0024
HBT/FAU-3	7.4×10^{-3}	2.1	1.0	4.3	136	15	0.0035
HBT/FAU-4	8.0×10^{-3}	2.1	1.0	4.3	136	15	0.0038
HBT/FAU-5	7.4×10^{-2}	2.1	1.0	4.3	136	15	0.035

measurements on zeolites were performed using diffuse reflectance on powder samples.^{23–25} This technique demands a precise methodology in the data acquisition and a careful treatment to obtain quantitative results. In particular, the nonhomogeneity of the samples and the related parameters such as particles size, packing, and light penetration depth are factors that obscure the experiments in the subnanosecond regime. One strategy for investigation of intrazeolite photochemistry on the picosecond time scale involves application of transmission spectroscopy. This approach has been successfully applied using IR domains, where zeolites are transparent and nonscattering.^{26,27} One other alternative involves using single monocrystals instead of powder samples. Picosecond fluorescence²⁸ and pump–probe transient absorption²⁹ measurements in the visible range were performed. However, the use of monocrystals for pump–probe experiments is limited to the study of molecules that undergo reversible photo transformation due to the fact that the samples cannot be refreshed during the measurements. In a recent paper, Castagnola and Dutta³⁰ proposed an interesting alternative for investigating fast chemical processes using colloidal suspensions of nanosized zeolites. We extend further the concept toward ultrafast photochemical processes on the femtosecond time scale in zeolite suspensions. As probe molecule, we consider HBT for the reasons described next.

The photophysical and photochemical properties of HBT have been investigated extensively,^{31–42} due to an ultrafast excited-state proton transfer that takes place in less than a few picoseconds. The photophysical properties of this compound depend strongly on the molecular surroundings. The photoreactivity is mainly governed by the existence of intramolecular hydrogen bonds between the OH group and the close N atom. Upon UV excitation, the molecules undergo a very fast excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in aprotic solvents. In the presence of solvent with proton acceptor or donor groups, the intramolecular hydrogen bond of HBT breaks, thus changing the photochemical behavior of HBT. The high sensitivity of the HBT molecules to their surrounding renders them as interesting probes for the specific local atomic environment in the zeolite hosts. In addition, they are promising candidates as guests in functionalized zeolite hosts for applications such as UV filtering, sensing, and molecular switching.⁴²

In the first part of the article, we describe the in situ incorporation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) inside the supercages of nanosized FAU zeolite from a precursor colloidal solution via hydrothermal treatment at conditions typical of colloidal systems. The evolution of FAU nanoparticles synthesized with and without addition of HBT is monitored by in situ dynamic light scattering in backscattering mode as a function of the crystallization time and the degree of HBT-loading. The resulting crystalline zeolite nanoparticles were characterized by ¹³C NMR, Raman, and IR spectroscopies. In the second part, we focus on the photophysical and chemical properties of HBT occluded in the supercages of FAU-type particles. The steady-state UV–vis spectroscopic properties of HBT incorporated in FAU nanocrystals were compared to HBT

dissolved in ethanol and water. Finally, the time-resolved behavior of HBT/FAU samples is examined.

Experimental Procedures

Synthesis of Nanosized Zeolite Crystals. Nanosized pure FAU and HBT/FAU crystals containing only TMA and both TMA and HBT, respectively, were prepared from clear precursor solutions with the following molar compositions:

FAU:2.1 (TMA)₂O:1.0 Al₂O₃:4.3 SiO₂:136 H₂O and

HBT/FAU:*x* HBT:*y* (TMA)₂O:1.0 Al₂O₃:4.3 SiO₂:136 H₂O:*z* EtOH.

The starting mixture for the pure FAU sample was formed by mixing tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAOH·5H₂O), aluminum isopropoxide (98%), and silica sol (30 wt. %, particle size ~5 nm) with doubly distilled water. The resulting mixtures were vigorously stirred for 1 h to obtain clear solutions. Starting mixtures for HBT/FAU samples containing different amounts of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole were prepared from the previous compounds, and finally, commercially available HBT dissolved in ethanol was added. The molar ratios between different compounds for all FAU and HBT/FAU samples are summarized in Table 1. The previous precursor solutions were further stirred for about 60 min at room temperature (RT) and then aged on an orbital shaker for 24 h prior to the subsequent crystallization at 90 °C. The nanosized FAU crystals resulting from this hydrothermal (HT) treatment were purified via separation from the mother liquor by three steps of centrifugation (20 000 rpm, 60 min). After each step, the nanoparticles were redispersed in ethanol (98%) or in doubly distilled water using an ultrasonic bath for 3 h.

Characterization of Colloidal Solutions Containing Nanosized Zeolite Crystals. In situ dynamic light scattering (DLS) was applied to investigate the particle size distribution in concentrated aqueous solutions of TMA, HBT, SiO₂, and Al₂O₃ at room temperature and during a HT treatment at 90 °C. The measurements were performed with ALV-NIBS/HPPS DLS in backscattering geometry (scattering angle 173°), using an HeNe laser operating at 632.8 nm wavelength and with an output power of 3 mW. The typical measurement settings included 60 scans, and the calculated polydispersity index, *i*_p, was used to obtain a multimodal particle size distribution. For the cases with *i*_p > 0.2, the results from the cumulant analysis were neglected, and only the data from the distribution function analysis (DFA) were taken into account. The Rayleigh–Debye model was used for the DFA calculations. The results are displayed as an unweighted particle size distribution, which shows the scattered intensity per particle size classes.

Prior to further investigations, the samples were purified by centrifugation, frozen in liquid nitrogen, and dried in a Christ Alpha 1-4 vacuum freeze-drier overnight. Powder X-ray diffraction (XRD) data were collected on a Scintag XDS 2000 (liquid N₂ cooled Ge detector, CuK_α radiation, θ – θ geometry). The infrared (IR) transmittance and the Raman scattering data were recorded with a Bruker Equinox 55 FT-IR spectrometer. The Raman measurements were performed using an FRA106/S

FT-Raman module, an Nd:YAG laser (1064 nm excitation light), and a liquid N₂ cooled Ge detector. Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded using a Philips XL 40 microscope. The solid-state ¹³C magic-angle spinning nuclear-magnetic resonance (MAS NMR) spectroscopic experiments were carried out with 4 mm ZrO₂ rotors in a commercial double resonance probe using a Bruker DSX avance 500 spectrometer.

The steady-state absorption in the ethanolic and water solutions of HBT/FAU samples was measured with a Specord S100 spectrometer from Analytik Jena. The steady-state emission spectra were recorded with a fluorescence spectrometer type Spex-Fluorolog-2.

Time-resolved measurements were performed using a pump–probe setup generated from 150 fs pulses at 772 nm and delivered at 1 kHz by an amplified Ti:sapphire laser system (Clark-MXR CPA 2001). The pump at 386 nm is generated in a 300-μm BBO crystal by frequency doubling. As a probe, we use a supercontinuum generated by focusing a few microjoules of the 772 nm pulses into a sapphire plate (2 mm thickness). The fluctuations of the continuum are compensated using a reference beam. The pump and the probe are focused by an off-axis parabolic mirror. The beams from the probe and from the reference are dispersed in a monochromator and detected with photodiodes (Becker & Hickel PDI-400-1-P-UV). The dispersion of the supercontinuum was minimized by using nondispersive optics along the optical path and by the use of a 200 μm window at the front of the cell. The pump energy was limited to about 250 nJ per pulse to avoid nonlinear effects as triple photoionization of water. All colloidal zeolite suspensions were measured using flowing cell with an optical path of 1 mm. The time-resolution of the setup determined for the zeolite suspensions and for the pure solvent was found to be higher than 300 fs, the limitation coming from the optical path, not from the size of the zeolite nanoparticles (for details, see the following discussion).

Results and Discussion

Crystal Growth of Nanosized Zeolites: in Situ DLS and XRD Investigations. Clear precursor solutions for pure FAU and HBT/FAU samples were prepared as described previously and after 24 h of aging at RT were transferred into a fused silica cuvette and subjected to in situ DLS measurements. A major advantage of the in situ study is the elimination of invasive procedures that may modify the crystallization process of the FAU zeolite. The backscattering of light produced from the X-ray amorphous sample was strong enough to be monitored as a function of the particles existing in the water-clear precursor mixtures. The mean particle radius (r) is calculated according to the equation $r = k_B T / 6\pi\eta D$, where k_B is the Boltzmann constant, T is the actual temperature of the dispersion, η is the solvent viscosity, and D is the diffusion coefficient. For FAU and HBT/FAU-1 samples, the mean radius increases from 25 to 100 nm and from 15 to 80 nm, respectively, when the heating time is increased from 20 to 70 h. The polydispersity index also increases with increasing the heating time, suggesting a multimodal particle size distribution in these samples as a function of the crystallization time. The value of the polydispersity index is significantly larger than 0.2; therefore, the calculated mean hydrodynamic radius is not longer reliable, and independent distribution function analyses were carried out for these samples. Figure 1 shows the DFA data of the samples FAU, HBT/FAU-1, and HBT/FAU-3 heated in the in situ quartz cell of the DLS instrument. As can be seen, colloidal particles with a size of about 15–25 nm were detected for all samples

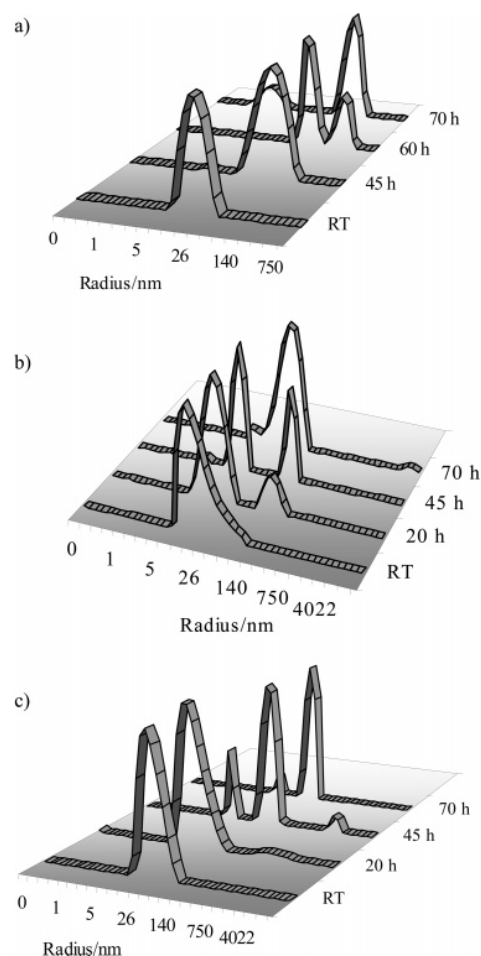


Figure 1. DLS data of (a) FAU, (b) HBT/FAU-1, and (c) HBT/FAU-3 precursor solutions aged at room temperature for 24 h and subjected to hydrothermal treatment at 90 °C up to 70 h. The DFA is displayed as scattering intensity per unweighted particle size classes.

aged at RT. These particles correspond to the amorphous entities formed immediately after mixing of all compounds. Prior to heating, all the colloidal particles were shown to be amorphous by X-ray diffraction. After a prolonged time of heating of solution FAU (about 60 h), two particle populations are observed (Figure 1a). When increasing the heating time to 70 h, the peak corresponding to particles with a larger size becomes very pronounced, and the width of the particle size distribution curves becomes narrow (Figure 1a). According to the XRD data, the solid phase extracted from this precursor solution is entirely crystalline, and all Bragg reflections typical of the FAU structure are observed (see Figure 2a). In the samples HBT/FAU-1 and HBT/FAU-3 loaded with different amounts of HBT, an increase of the scattering intensity due to the presence of a second generation of particles with radius of about 50–90 nm is observed after 20 and 45 h HT treatment, respectively (Figure 1b,c). The formation of colloidal entities with small hydrodynamic radius (~15 nm) in sample FAU/HBT-1 leads to the formation of small FAU nanocrystals after 70 h HT treatment (Figure 1b). The corresponding evolution of the light scattering data suggests that the zeolite phase is represented by the radius fraction at about 80–100 nm, while the smaller-size fractions are still amorphous. On the other hand, the formation of larger primary particles in sample FAU/HBT-3 results in larger FAU crystals (~140 nm) when more HBT was employed (Table 1). The XRD patterns of the samples heated for 70 h demonstrate the existence of fully crystalline FAU material from solutions

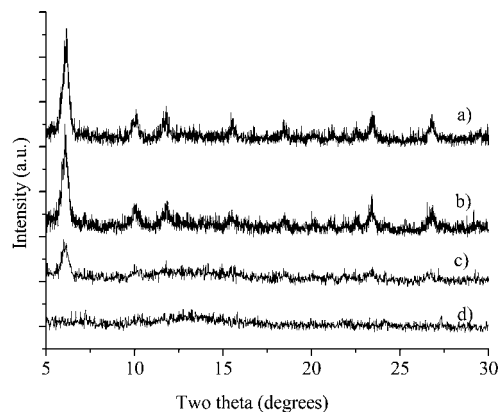


Figure 2. Powder diffraction patterns of samples (a) FAU, (b) HBT/FAU-1, (c) HBT/FAU-4, and (d) HBT/FAU-5 after hydrothermal treatment at 90 °C for 70 h. The XRD pattern of HBT/FAU-2 and HBT/FAU-3 resembles that of HBT/FAU-1 (patterns are not shown).

HBT/FAU-1, -2, and -3, while HBT/FAU-4 contains some amorphous phase that is visible in the XRD patterns (Figure 2). The purified and freeze-dried samples obtained from solution FAU/HBT-5 exhibit no Bragg reflections (Figure 2d). The particle radius of the FAU and HBT/FAU samples determined by SEM is in a good accordance with the DLS data.

Nanosized Zeolites: Spectroscopic Investigation. A Raman spectroscopic investigation was carried out to study the manner of incorporation of HBT in the nanosized FAU samples. Figure 3 shows the Raman spectra below 1800 cm^{-1} of a series of HBT/FAU samples with different ratios of HBT/TMA⁺ molecules (see Table 1). The relatively low concentration of HBT hampered to distinguish unambiguously the Raman signals generated by HBT. Although, in the spectrum of sample HBT/FAU-4, one observes resolved Raman scattering near 1600 cm^{-1} , which is typical of aromatic vibrations. As seen in Figure 3a, HBT generates a very intense Raman peak near this wavenumber, while TMA does not produce any signal. In addition, monotonic changes in the spectral signature of FAU with the increase of the HBT concentration are detected, thus giving indirect evidences for embedding of the dye molecules in the zeolite structure. The most pronounced changes in the spectral profile upon adding different amounts of HBT appear between 250 and 550 cm^{-1} and in the band near 760 cm^{-1} . The latter originates from the symmetrical C–N stretching mode of TMA existing in the zeolite particles. The Raman signal at 760 cm^{-1} shifts to about 771 cm^{-1} or to about 753 cm^{-1} , depending on whether the TMA ions are trapped in the sodalite cages (β -cages) or in the supercages (α -cages), respectively.^{43,44} The higher position of the Raman peak for the TMA occluded in the sodalite cages results from the tight fit of the cation size (~ 6.4 Å) to the cage size (~ 6.8 Å), which leads to a strong elastic stress of the TMA ions along the C–N bond directions. Hence, on the basis of the integrated intensities (I) of the peaks at 753 and 771 cm^{-1} , one can define a quantitative measure of the relative amount of TMA occluded in the sodalite cages via the ratio $I_{771}/(I_{753} + I_{771})$. As can be seen in Figure 3b, the incorporation of HBT into the zeolitic structure decreases monotonically the amount of TMA ions placed in sodalite cages. This may be due to two reasons: (i) the presence of HBT forces the TMA ions to fill predominantly the super-cages and (ii) the sodalite-type structural units are partially destroyed due to the impact of the large HBT molecules trapped in the structure. On the other hand, the aluminosilicate materials built of sodalite blocks are characterized by a sharp and very intense Raman peak near 500 cm^{-1} .^{44–47} In the pure FAU sample, this peak

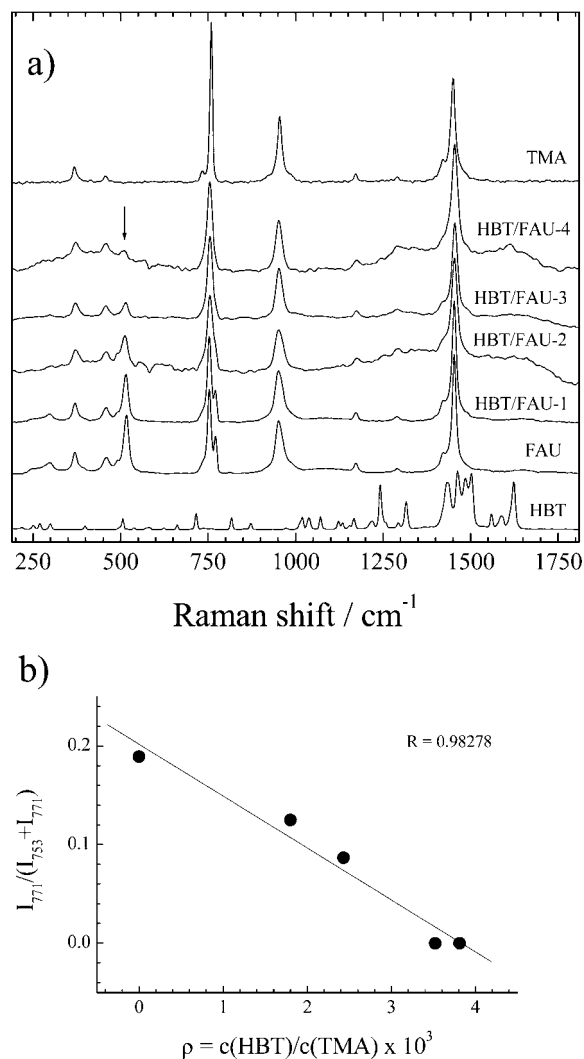


Figure 3. (a) Raman spectra of HBT/FAU samples prepared with different ratios between HBT and TMA. The spectra of pure TMA·5H₂O and HBT are given as references. The arrow marks the position of the most intense Raman peak originating from the skeleton atom vibrations in FAU-type zeolite. The spectra are normalized to the integrated intensity of the Raman scattering band between 700 and 800 cm^{-1} , which arises from the symmetrical C–N stretching of TMA. (b) Relative amount of TMA ions located in the sodalite cage (represented via the relative integrated intensity of the peak at 771 cm^{-1}) vs the ratio between HBT and TMA occluded in the inorganic matrix; the integrated intensities are obtained after fitting the spectrum profile with Lorentzians. The experimental values can be linearly fitted with a correlation coefficient of $R = 0.98$ and a standard deviation of $SD = 0.017$.

appears at 516 cm^{-1} (see Figure 3a). The presence of HBT incorporated together with TMA in the HBT/FAU samples leads to a decrease in the intensity of this peak, thus pointing to a partial destruction of the sodalite structural units. Therefore, the main reason for the disappearance of sodalite-cage-placed TMA is the existence of local structural disorder in the T–O network. However, the sodalite unit peak is still present in the Raman spectra of samples with a high amount of HBT (HBT/FAU-3 and HBT/FAU-4), although no TMA occluded in sodalite cages is observed (Figure 3a). The spectral data suggest that the HBT molecules interact with the neighboring TMA cations and for high degrees of HBT-loading, HBT–TMA complexes may be formed. The formation of a complex of TMA–HBT is supported by the appearance of an additional peak at 2852 cm^{-1} in the

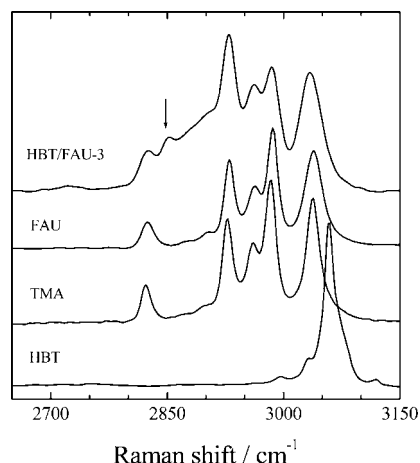


Figure 4. High-wavenumber Raman spectra of pure TMA·5H₂O, HBT, FAU, and HBT/FAU-3 samples.

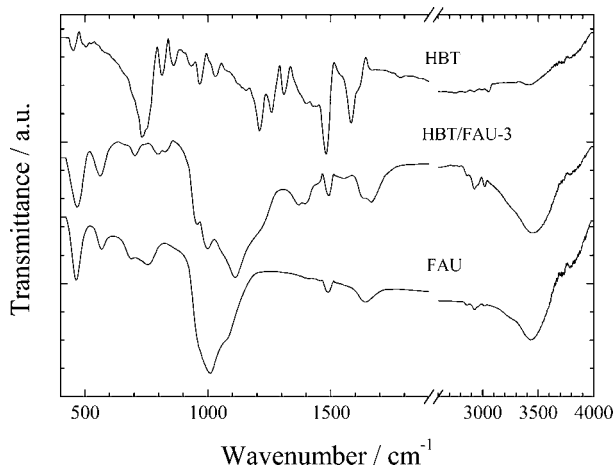


Figure 5. IR spectra of HBT, pure FAU, and HBT/FAU-3 sample.

spectra of samples with high amount of HBT (see Figure 4). The extra peak is positioned in the range of C–H stretching vibrations and most probably results from perturbed C–H bonds of TMA that are involved in atomic interactions with the HBT molecules. Occurrence of a large size organic complex will affect the inorganic network by breaking some T–O–T linkages and damaging the highly symmetric sodalite-type structural blocks. Indeed, partial amorphization of sample HBT/FAU-4 is deduced from the increase in the Raman scattering between 300 and 500 cm⁻¹, which is typical of noncrystalline silica and aluminosilicates.⁴⁸ The IR transmittance data also reveal a strong change in the T–O systems when the HBT molecule is embedded in the zeolitic structure (see Figure 5). The IR absorption between 650 and 850 cm⁻¹ is sensitive to the mutual orientation of TO₄ units in silica and aluminosilica type materials.⁴⁹ The difference in this spectral range between pure FAU and HBT/FAU-3 samples also indicates that intertetrahedral rearrangements take place when HBT molecules are trapped in the structure. In addition, the most intense absorption band centered near 1015 cm⁻¹, which originates from the Si–O bond stretching modes, shifts to higher energies, thus pointing to a stiffness of the Si–O bonds due to the presence of HBT as a cotemplate in addition to the structure directing agent (i.e., TMA for FAU structure). The Raman and IR data reveal the change in the TMA⁺ surroundings when FAU is synthesized in the presence of HBT and show the occurrence and a systematic increase in the structural disorder in FAU skeleton upon adding HBT.

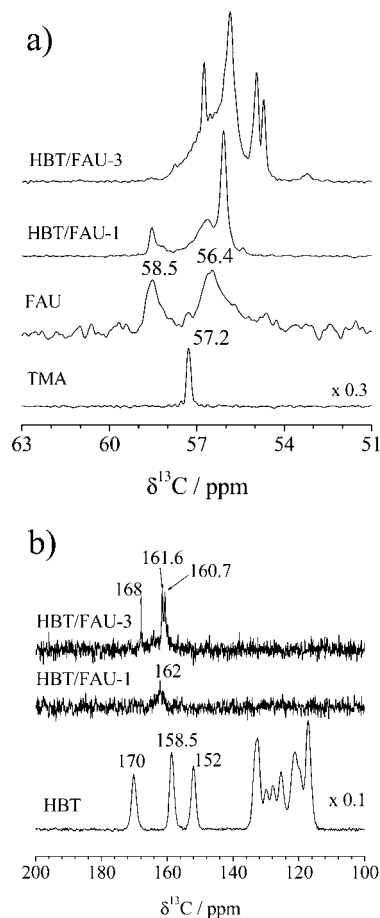


Figure 6. NMR spectra of pure TMA·5H₂O, FAU, and samples HBT/FAU-1 and HBT/FAU-3 in the range of (a) 50–63 ppm and (b) 100–200 ppm.

A solid-state ¹³C NMR spectroscopic study was performed to clarify the presence of HBT in the host–guest systems. The ¹³C NMR spectra of samples HBT/FAU-1 and -3 are compared with pure FAU, TMA, and HBT samples (Figure 6 a,b). In the ¹³C NMR spectrum of pure TMA, only one shift at 57.2 ppm is observed (Figure 6a). For the FAU sample, this peak splits in two (i.e., at 58.5 and 56.4 ppm). According to a previous investigation of ZK4-type zeolite synthesized from TMA-containing gel, a signal at 58.8 ppm is related to TMA located in the β-type cages, while a signal at 56.9 ppm corresponds to TMA placed in the larger α cages.⁵⁰ Analogically, we assign the 58.5 ppm signal to TMA ions embedded in the sodalite cages of FAU structure and that at 56.4 ppm to TMA in the supercages of FAU zeolite. Thus, the NMR data, similarly to the Raman data, demonstrate the existence of two types of TMA species differing from each other in their location in the FAU structure. With increasing the degree of HBT-loading from HBT/FAU-1 to HBT/FAU-3 samples, the signal at 58.5 disappears, and more peaks are observed in the spectral range of 50–60 ppm (see Figure 6a). The former result points to the loss of tightly embedded TMA in the structure, while the latter suggests additional changes in the environment of the C atoms of the TMA molecules. The NMR data confirm the interpretation of the Raman and IR data regarding: (i) the initial modification in the surroundings of TMA due to the different locations in the host structure and (ii) the disappearance of TMA trapped in the sodalite-type cages with an increase of HBT in the FAU structure. ¹³C chemical shifts for pure HBT are observed between 180 and 100 ppm (see Figure 6b). Pure FAU containing

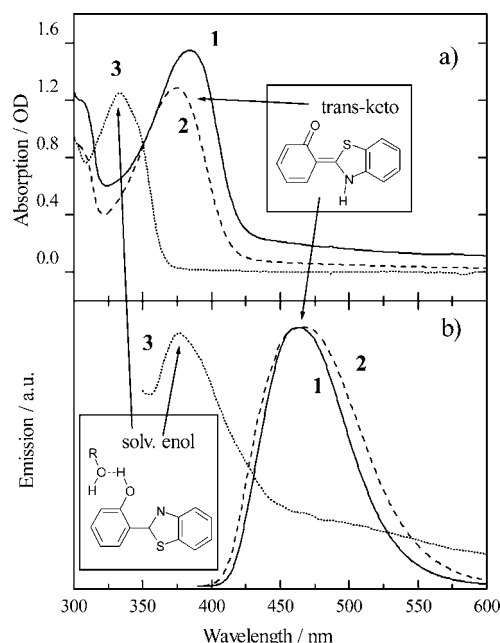


Figure 7. (a) Absorption spectra of HBT/FAU-1 (line 1, measured in 1 cm cell) and HBT/FAU-3 (line 2, measured in 1 mm cell). The absorption of HBT dissolved in EtOH is also given for comparison (line 3). (b) Normalized emission spectra of HBT/FAU-1 (line 1), HBT/FAU-3 (line 2), and HBT in ethanol (line 3) excited at 380 nm.

only TMA molecules does not produce any signal in this spectral region. Thus, additional peaks appearing upon HBT-loading should be related to the HBT molecule incorporated in the zeolite structure. It is worth noting that due to the strong influence of the surroundings (TMA^+ , framework acidic sites), the ^{13}C NMR features of the HBT guest may differ substantially from those of pure HBT. In the range 180–100 ppm, a weak and broad peak at about 162 ppm is detected for sample HBT/FAU-1 (Figure 6b). NMR signal near 155 ppm is typical for carbon bonded to oxygen atom in phenol.⁵¹ The additional chemical shift of this peak may be due to interactions between a methyl group of TMA and the phenol group of HBT.⁵² The latter assumption corresponds well with the appearance of an additional ^{13}C NMR signal at 56.0 ppm related to the carbon nuclei of TMA. For sample HBT/FAU-3, more additional signals are observed in the ranges 170–150 ppm and 59–53 ppm, generated by HBT and TMA, respectively, which points to amplification of the mutual influence of TMA and HBT upon HBT-loading. The deviations in the chemical shift and the change in the relative intensities suggest that the HBT molecules behave as entities embedded in a solid-state host matrix (i.e., that HBT is incorporated in the bulk of the FAU-type nanoparticles).

Steady-State UV–vis Spectroscopy. The absorption and the emission spectra of samples HBT/FAU-1 and HBT/FAU-3 are depicted in Figure 7. The spectra of pure HBT dissolved in ethanol are also given for comparison. As can be seen, the conformation of HBT in HBT/FAU samples is not the enol-form observed for HBT in ethanol.^{35,36,39} The nature of the species responsible for the absorption at about 380 nm is described in the literature.^{35,36,39,40,41} Some authors assign the absorption band to the deprotonated HBT anion, others to the keto-tautomer. The emission was without any doubt identified as coming from the deprotonated HBT molecules.^{35,40,41}

The incorporated HBT molecules in zeolite nanoparticles change their microenvironment in a different way as compared to that already observed in solutions. By comparing the

absorption and emission of the samples HBT/FAU-1 and HBT/FAU-3, a significant shift of the maximum of absorption of HBT between the two samples is observed. In sample HBT/FAU-1, the peak maximum is at 385 nm, while it is blue-shifted to 375 nm in sample HBT/FAU-3 (Figure 7a). In comparison, the shift of the emission band is negligible (see Figure 7b). If emission and absorption involve the same minimum of the S_1 potential energy, then the $S_1 \rightarrow S_0$ and $S_0 \rightarrow S_1$ spectra will have the same but mirror appearance. Such case for HBT molecules dissolved in ethanol is observed (see Figure 7). The decoupling of absorption and emission in HBT/FAU samples clearly reveal the distinct nature of the emissive and absorbing state; thus, we assign the absorption to the keto HBT tautomer and the emission to the anion. To summarize, the HBT ground-state conformation results from an enol–keto equilibrium, which in this case is catalyzed by the high alkalinity of the initial solution. In neutral solution, the enol form is the stable one. In our solutions, the pH is higher than 10; therefore, we observe the solvent-assisted formation of the keto conformer. The keto conformer is also the stable form of HBT molecules incorporated in HBT/FAU samples.

An estimation of the HBT-loading in the sample HBT/FAU-3 can be deduced from the absorption spectrum. Under the assumption that the extinction coefficient of HBT–keto does not differ strongly from the one of HBT–enol ($\epsilon_{\text{max}} = 20\,000\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), the concentration of HBT in the sample HBT/FAU-3 is about 0.7 mM. Considering that the solid concentration of zeolite particles in the colloidal suspension is about 1 wt %, we estimate that the concentration of HBT in the supercages of FAU sample is about 5 mM. This corresponds to loading of one HBT molecule per unit cell, or about 1 HBT molecule for eight supercages. Therefore, for such a degree of HBT loading, there is a small probability for a direct interaction between two HBT molecules. However, since one supercage is surrounded by six sodalite cages, the amount of HBT is certainly sufficient to induce a redistribution of the H_2O or TMA^+ molecules as observed in the Raman and NMR spectra of HBT/FAU samples. The presence of neighboring HBT and TMA^+ in the same cavity, as already suggested from the analysis of the Raman and NMR spectra, might also explain the blue shift of the HBT absorption band. Complementary studies are, however, necessary to clarify the interactions between the molecules of HBT and TMA^+ and a spatial constraint of both molecules confined in the same supercage.

Picosecond Dynamics of HBT Molecule Encapsulated in Nanoscale Zeolite Crystals. We measured the transient spectra of HBT in FAU for several pump–probe delays in the range 1–50 ps following the subpicosecond excitation at 386 nm. Figure 8 shows typical transient spectra recorded for HBT/FAU-3 in the range of 1–5 ps (a) and 5–50 ps (b). The transient signal recorded for pure FAU colloidal suspension is also given in Figure 8a. As can be seen, the nanocrystalline suspension exhibits no transient absorption signal when excited at 386 nm. Therefore, under the experimental conditions used, the solvated electron, which is characterized by a broad absorption band centered at 730 nm in aqueous solution, is not formed in the colloidal suspension by multiphoton absorption of the pump pulse. Hence, the transient spectra recorded in HBT/FAU-3 can unambiguously be attributed to the HBT molecules embedded in FAU. They exhibit a strong stimulated emission band with a maximum around 480 nm and a broad transient absorption centered at 710 nm. A second absorption band peaks in the near-UV border of our spectral window. The transient is formed in less than 1 ps and evolves slightly in shape on the 1–50 ps

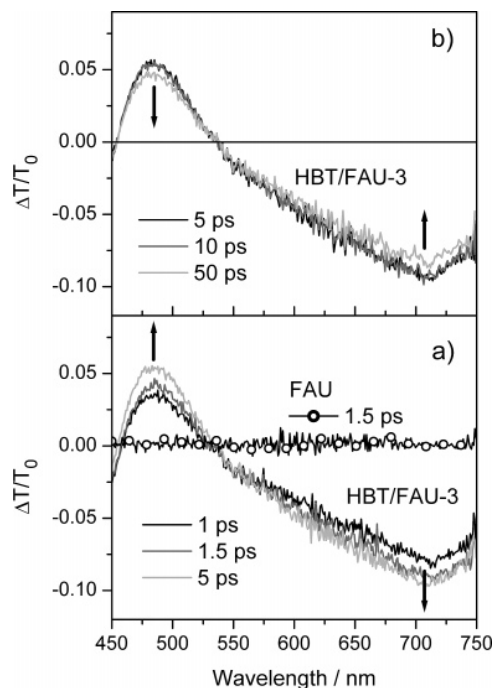


Figure 8. Transient transmission spectra of sample HBT/FAU-3 after excitation at 386 nm: (a) from 1 to 5 ps and (b) from 5 to 50 ps. The arrows mark the direction of the signal evolution. The transient signal after excitation at 386 nm of the pure FAU zeolite suspension without HBT is given for comparison (a).

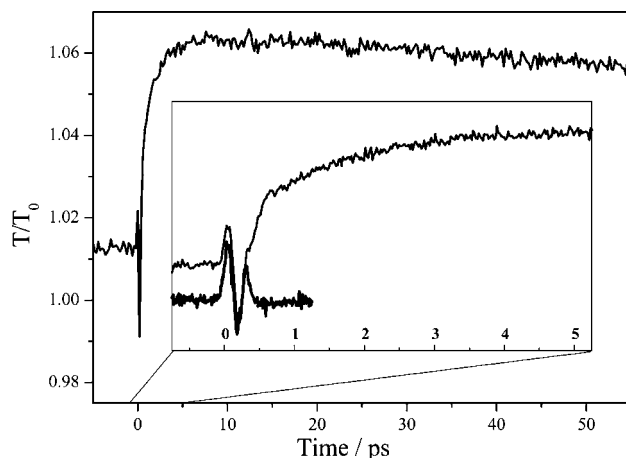


Figure 9. Transient transmission change of sample HBT/FAU-3 recorded at 480 nm after excitation at 386 nm. The signal from pure water is also given for comparison.

time scale. During the first picosecond, an increase of the stimulated emission band together with an increase of the absorption band in the near-IR is observed. Within the first 5 ps, the emission band shifts slightly to higher energies (from 485 to 482 nm). After 5 ps, the spectra do not change anymore in shape, but their intensity decreases within hundreds of picoseconds (Figure 8b). The parallel time behavior of the stimulated emission band and absorption band suggests that the same transient species is responsible for the emission and for the absorption.

Additionally, the kinetics of the stimulated emission band in HBT/FAU-3 has been measured at $\lambda_{\text{probe}} = 480$ nm for a pump–probe delay varying from -5 to $+50$ ps (Figure 9). The signal can properly be fitted by a sum of three exponential decays: the first time constant $\tau_1 = 0.15$ ps corresponds to the excited-

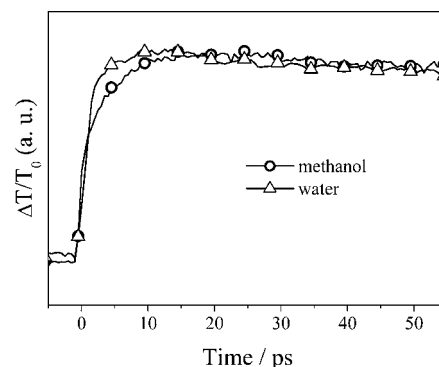


Figure 10. Transient transmission change of alkaline solution of HBT in water and methanol recorded at 480 nm after excitation at 386 nm.

state population created during the pump excitation, the second time constant reflects the increase of the stimulated emission band with $\tau_2 = 1.5$ ps, and finally, the stimulated emission disappears with $\tau_3 = 350$ ps. One should note that the accuracy of the last decay is somehow uncertain considering the pump–probe delay scanned in our experiment. Precise determination of τ_3 requires measurements on nanosecond time scales, which will be a subject of a following paper. However, the time of disappearance of the stimulated emission band, τ_3 , is clearly longer than the usual decay of the S_1 keto tautomer that has been measured to be around 100 ps at room temperature (see ref 33 and references therein). In the literature, this fast decay of the HBT keto tautomer is related to a very efficient $S_1 \rightarrow S_0$ internal conversion process governed by a conical intersection, which is responsible for the photostability of the compound. The second time $\tau_2 = 1.5$ ps is also unusual for the photochemistry of HBT. It is indeed much slower than the common time of intramolecular excited-state proton transfer (about 100 fs or faster).

To clarify the confinement effects on the picosecond dynamics of HBT encapsulated in the zeolite cavities, we performed complementary measurements in solution. As described previously, the stationary spectrophotometric data on HBT/FAU samples indicate the presence of a keto-like conformer into the nanocrystals of zeolite. While the ESIPT of HBT has been extensively studied, the photoinduced reactivity of the HBT-keto tautomer has not been reported in the literature. We stabilized a keto-like tautomer of HBT in aqueous and alcoholic solution under alkaline condition ($\text{pH} > 12$) and followed the photoinduced picosecond dynamics after excitation at 386 nm under the same conditions as for the HBT/FAU samples. We obtained similar transient spectra for the HBT-keto in water and in methanol as those measured for HBT/FAU. The kinetics at 480 nm was measured for both alkaline solutions (Figure 10). The global time evolution of the signal for both solutions is similar to that recorded for HBT/FAU. The stimulated emission is partially formed during the pump pulse duration. It increases during a few picoseconds and then decays slowly within hundreds of picoseconds. We reproduced the two decays with the same exponential fit function as that used for HBT/FAU and found that τ_2 equals 1.6 and 4.4 ps for water and methanol, respectively, and τ_3 equals 500 ps for both samples (likewise, HBT/FAU τ_1 was fixed to 0.15 ps to reproduce the pump duration). The similarity of the kinetics behavior in solution and FAU system reveals that the picosecond dynamics of HBT is not directly modified when the molecule is occluded into the zeolite cavities. It is worth noting that the first decay time is the same in water and zeolite, while it is about three times slower in methanol, thus suggesting that the decay is

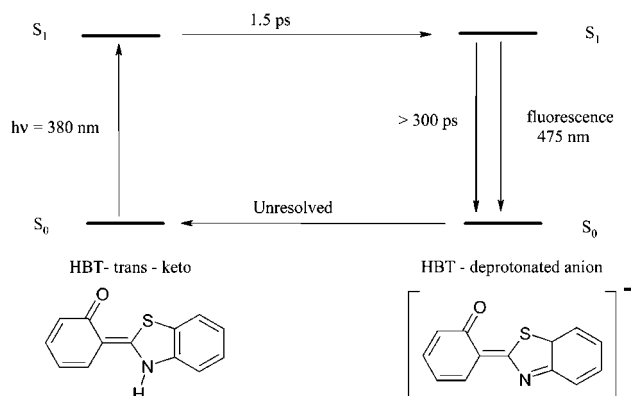


Figure 11. Deprotonation mechanism of HBT in FAU.

governed by the first solvation shell surrounding the HBT molecule. On the basis of steady-state UV-vis, we have previously demonstrated that the absorption band around 380 nm is assigned to the keto tautomer,³⁶ while the emission is due to the deprotonated anion.³⁵ The assignment of these bands was reinforced by the kinetics of the stimulated band. It is known that the deprotonated anion has a much slower decay time than the keto tautomer of HBT.³⁵ Recently, this general property of ESIPT molecules has also been investigated theoretically.⁵³ We assign therefore the fast picosecond decay to the deprotonation time of HBT-keto to form the HBT deprotonated anion. Such time constants have been reported for excited-state deprotonation.⁵⁴ The slower decay is very close for both alkaline solutions and appears faster in zeolite, but in the same order of magnitude. As aforementioned, our experimental setup is not well-adapted for investigating dynamics on the nanosecond time scale; the values for this slower decay should be taken carefully. However, the internal conversion from the excited anion proceed via structural reorganization of HBT. Hence, it would not be surprising to observe effects of the confinement in the zeolite cage on this time decay. The deprotonation mechanism of HBT in FAU structure is depicted in Figure 11.

In addition to the photochemistry of HBT, it is important to estimate the time-resolution accuracy of the set up and to verify that the nanosized particles in the zeolite suspensions do not impact on the sensitivity of the measurements. This is confirmed by comparing the width of the coherent artifact in pure water with the coherent artifact in sample HBT/FAU-3. In this case, the artifact results from nonlinear interaction between the pump and the probe beam.⁵⁵ It takes place only during the temporal overlap of the probe and pump pulses, and therefore, reflects the temporal resolution of the setup. As can be seen in the insert of Figure 9, the coherent artifact is exactly the same for pure water and for sample HBT/FAU-3. Moreover, the zeolite nanoparticles are transparent in the visible and near-UV range, and no photoreactivity can be triggered at 386 nm (see Figure 8).

Conclusions

2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole molecules were successfully incorporated into the voids of nanosized FAU type zeolite through a hydrothermal treatment of colloidal precursor solutions in the presence of the structural directing agent TMA and HBT as a cotemplate. A DLS study reveals that the aged precursor solutions contain particles with a hydrodynamic radius of ~25 and ~15 nm for pure FAU and HBT/FAU samples, respectively. The initially formed nanoparticles are amorphous according to the XRD data, and they are transformed into FAU-type

nanocrystals of size 80–100 nm under heating at 90 °C for 70 h. Raman, infrared, and solid-state ¹³C NMR spectroscopic studies demonstrate that the embedding of the HBT molecules changes the local structure of the FAU skeleton, destroying partially the sodalite-type cages, and affects the atomic surroundings of the TMA ions. For high degrees of HBT loading, the mechanism of inclusion appears to involve complex interactions between TMA and HBT molecules that occur during the templating synthesis of FAU nanocrystals.

Owing to the very small size of the discrete zeolite crystals into the colloidal solution, and the reasonable concentration of HBT incorporated into FAU, we were able to carry out femtosecond pump-probe experiments and characterized the femtochemistry of HBT molecule in the zeolite host. We found that HBT upon UV excitation undergoes very fast proton transfer to solvent. This study shows that the HBT primary reactive step is not strongly influenced by the zeolite framework. This finding is promising for the development of host/guest ultrafast switching system since it reveals that on a picosecond time scale a functional guest molecule may behave in a zeolite host like in free solution. This work demonstrates, with HBT as example, the powerful alternative that represents colloidal solutions for developing host/guest systems with medium-size organic molecule where the in situ investigations of ultrafast photochemical processes are possible. The combination of nanosized porous hosts containing organic compounds such as dyes or photochromic molecules and ultrafast spectroscopy opens new perspectives for the development of molecular size devices. It is also shown that the time-resolution of the pump-probe system is not degraded using colloidal solutions containing nanosized zeolites.

Acknowledgment. This research was supported by a Marie Curie Fellowship of the European Community program (HP-MFCT-2000-00684), DFG-CNRS, and BFHZ.

Note Added after ASAP Posting. This paper was posted ASAP on November 9, 2004, without all corrections. The corrections are throughout the text and include a revised Figure 8 and a new reference (no. 55). The corrected paper was posted November 15, 2004.

References and Notes

- (1) Pauchard, M.; Devaux, A.; Calzaferri, G. *Chem.—Eur. J.* **2000**, *6*, 3456.
- (2) Bein, T. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636.
- (3) Vietze, U.; Krauss, O.; Laeri, F.; Ihlein, G.; Schüth, F.; Limburg, B.; Abraham, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4628.
- (4) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373.
- (5) Nunoz, B.; Ramila, A.; Perez-Pariente, J.; Diaz, I.; Vallet-Regi, M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 500.
- (6) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- (7) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley-Interscience: New York, 1979.
- (8) Ueda, M.; Kudo, K.; Ichimura, K. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1007.
- (9) Wirsberger, G.; Scott, B. J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1450.
- (10) Casades, I.; Constantine, S.; Cardin, D.; Garroca, H.; Gilbert, A.; Marquez, F. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6951.
- (11) Das, K.; Sarkar, N.; Das, S.; Datta, A.; Bhattacharyya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 323.
- (12) Uppili, S.; Thomas, K. J.; Crompton, E. M.; Ramamurthy. *Langmuir* **2000**, *16*, 265.
- (13) Alvaro, M.; Chretien, M. N.; Ferrer, B.; Fornes, V.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *Chem. Commun.* **2001**, 2106.
- (14) Megelski, S.; Lieb, A.; Pauchard, M.; Drechsler, A.; Glaus, S.; Debus, Ch.; Meixner, A. J.; Calzaferri, G. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 25.
- (15) Hoffmann, K.; Marlow, F.; Caro, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 567.

- (16) Wark, M.; Ganschow, M.; Rohlfing, Y.; Schulz-Ekloff, G.; Woehrl, D. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 3292.
- (17) Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 875.
- (18) Corrent, S.; Cosa, G.; Scaiano, J. C.; Galletero, M. S.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 715.
- (19) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- (20) Mintova, S.; Olson, N.; Valtchev, V.; Bein, T. *Science* **1999**, *283*, 958.
- (21) Kirschhock, C. E. A.; Buschmann, V.; Kremer, S.; Ravishankar, R.; Houssin, C. J. Y.; Mojet, B. L.; van Santen, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2637.
- (22) Yin, Y.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718.
- (23) Gener, I.; Buntinx, G.; Moissette, A.; Bremard, C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10322.
- (24) Moya-Barrios, R.; Cozens, F. L. *Org. Lett.* **2004**, in press.
- (25) Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy*; Springer-Verlag: New York, 1969.
- (26) Bonn, M.; Bakker, H. J.; Domen, K.; Hirose, C.; Kleyn, A. W.; Van Santen, R. A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40*, 127.
- (27) Onda, K.; Yaginuma, M.; Yokota, T.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C.; Kano, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5935.
- (28) Rurack, K.; Hoffmann, K.; Al-Soufi, W.; Resch-Genger, U. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9744.
- (29) Flachenecker, G.; Ermoshin, V. A.; Engel, V.; Neder, R.; Wirmsberger, G.; Materny, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 865.
- (30) Castagnola, N. B.; Dutta, P. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1537.
- (31) Brewer, W. E.; Martinez, M. L.; Chou, P.-T. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1915.
- (32) Laermer, F.; Elsaesser, T.; Kaiser, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 119.
- (33) Lochbrunner, S.; Wurzer, A. J.; Riedle, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10580.
- (34) Lochbrunner, S.; Stock, K.; de Waele, V.; Riedle, E. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*; Douhal, A., Santamaria, J., Eds.; World Scientific Publishing House: River Edge, NJ, 2002; p 202.
- (35) Elsaesser, T.; Schmetzer, B. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 293.
- (36) Woolfe, G. J.; Melzig, M.; Schneider, S.; Dörr, F. *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 213.
- (37) Nakagi, R.; Kobayashi, T.; Nagakura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1671.
- (38) Stein, M.; Keck, J.; Waiblinger, F.; Kramer, H. E. A.; Hartschuh, A.; Port, H.; Leppard, D.; Rytz, G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2055.
- (39) Krishnamurthy, M.; Dogra, S. *J. Photochemistry* **1986**, *32*, 235.
- (40) Mosquera, M.; Penedo, J. C.; Rios Rodrigues, M. C.; Rodriguez-Prieto, F. R. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5398.
- (41) Potter, C. A. S.; Brown, R. G. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 7.
- (42) Kubo, Y.; Maeda, S.; Tokita, S.; Kubo, M. *Nature* **1996**, *382*, 522.
- (43) Hong, S. B. *Micropor. Mater.* **1995**, *4*, 309.
- (44) Dutta, P. K.; Del Barco, B.; Shieh, D. C. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 200.
- (45) Brenard, C.; Le Maire, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9695.
- (46) Krause, K.; Geidel, E.; Kindler, J.; Förster, H.; Böhling, H. *Chem. Commun.* **1995**, 2481.
- (47) Bornhauser, P.; Bougeard, D. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 279.
- (48) Sharma, S. K.; Mammone, J. F.; Nicol, M. F. *Nature* **1981**, *292*, 140.
- (49) Dowty, E. *Phys. Chem. Miner.* **1987**, *14*, 122.
- (50) Jarman, R. H.; Melchior, M. T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 414.
- (51) (a) Fisher, T. H.; Chao, P.; Upton, C. G.; Day, A. J. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *40*, 747. (b) <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>; SDBS No: 554.
- (52) (a) Wang, W.; De Cola, P. L.; Glaeser, R.; Ivanova, I. I.; Weitkamp, J.; Hunger, M. *Catal. Lett.* **2004**, *94*, 119. (b) <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>; SDBS No: 1154.
- (53) Paterson, M. J.; Robb, M. A.; Blancafort, L.; DeBellis, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2912.
- (54) Poizat, O.; Bardez, E.; Buntinx, G.; Alain, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, *108*, 1873.
- (55) Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. *Appl. Phys. B* **2002**, *74*, 19.

Anhang 11

Femtochemistry of guest molecules hosted in colloidal zeolites

U. Schmidhammer, V. De Waele, S. Mintova, E. Riedle, T. Bein
Advanced Functional Materials 15, 1973 - 1978 (2005)

online erhältlich unter <http://www3.interscience.wiley.com>

Artikel DOI: [10.1002/adfm.200400547](https://doi.org/10.1002/adfm.200400547)

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Arbeit an dieser Dissertation auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben. Mein Dank gilt insbesondere:

Herrn **Prof. Eberhard Riedle**, der meine wissenschaftliche Ausbildung entscheidend geprägt hat. Er hat mir die verschiedenen Projekte anvertraut und die nötige Freiheit bei ihrer Umsetzung eingeräumt. Dabei stand seine Bürotür immer offen für beratende Gespräche fachlicher, aber auch menschlicher Natur. Neue Ideen haben uns oft direkt in's Labor geführt. Diese Begeisterung am Lösen von naturwissenschaftlichen Problemstellungen und die moderne Labor- und Büroausstattung waren die beste Voraussetzung für das Gelingen der Arbeit.

Herrn **Prof. Wolfgang Zinth** für das ausgezeichnete Forschungsumfeld am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik.

Herrn **Prof. Philip Tinnefeld** für sein Interesse an dieser Arbeit und deren Begutachtung.

Herrn **Prof. Stefan Lochbrunner**. Ihm gebührt ein besonders herzliches Dankeschön für die stete Bereitschaft, mit Rat und Tat Probleme aller Art und zu jeder Zeit aus dem Weg zu räumen. Er hat mir auf seine freundschaftliche Weise geholfen, den Blick für's Wesentliche nicht zu verlieren.

Herrn **Dr. Vincent De Waele**, der mir weit mehr als ein langjähriger Wegbegleiter geworden ist. Ich hoffe, dass wir auch weiterhin ein tolles Team abgeben!

Herrn **Prof. Jörg Daub** sowie **Dr. Thomas Mrozek** und **Dr. Oleg Kushnir** für Synthese und Bereitstellen der DHA-Derivate und den kritischen Diskussionen zur Interpretation der Daten und ihrer Darstellung in den Veröffentlichungen.

PD. Dr. Svetlana Mintova und **Prof. Thomas Bein** für die äußerst produktive Zusammenarbeit vom Synthetisieren bis hin zum Publizieren.

Herrn **Prof. Herbert Mayr** und den Kollegen **Heike Schaller**, **Dr. Frank Brotzel**, **Dr. Alex Tishkov** für das Näherbringen der chemischen Nomenklatur und ihrer Sichtweise organischer Reaktivität, ihre Ausdauer und anhaltend gute Laune auch beim nächtlichen Messen.

Herrn **Dr. Habil. Jurek Karpiuk** für die Einblicke in seinen tiefgreifenden Erfahrungsschatz zur Photochemie im Allgemeinen wie im Speziellen ebenso wie zur internationalen Belletristik.

Direktor Dr. Guy Buntinx und **Dr. Olivier Poizat** für Messungen an CN-DHA.

Dr. Hynd Remita, Direktor Prof. Mehran Mostafavi und allen Kollegen am Laboratoire de Chimie Physique für die Unterstützung und äußerst freundliche Aufnahme während meines Forschungsaufenthalts in Orsay. Diese Zeit hat mich in wissenschaftlicher wie menschlicher Hinsicht bereichert und den Grundstein für meine aktuelle Lebenssituation gelegt. Merci!

„Meinen“ ehemaligen Diplomanden **Stefan Roth** und **Uwe Megerle** für ihr Engagement, das weit über Dienst nach Vorschrift hinausging. Bei Uwe möchte ich mich insbesondere auch für die angenehme und konstruktive, oft länderübergreifende Zusammenarbeit am Projekt CVL bedanken.

Dr. Christian Schriever für sein allzeit offenes Ohr zur Erörterung der verschiedensten – oft auch fachfremden – Themen sowie seine unendliche Geduld beim Beseitigen von Problemen mit widerspenstigen Rechnern und Programmen.

Dr. Patrizia Krok, Dr. Tanja Bizjak, Dr. Ida Kozma, Dr. Peter Baum und **Dr. Kai Stock** für den tollen Zusammenhalt und den vielen vergnüglichen Momenten im Labor, Büro, auf Konferenzen und während der verschiedenen außerberuflichen Aktivitäten.

Den Fachmännern **Rudi Schwarz, Alfons Stork** und **Christian Hausmann** aus der Mechanikwerkstatt und Herrn **Harald Hoppe** aus der Optikwerkstatt. Ihre Lösungen waren stets präzise ausgeführt, auch wenn's mal wieder eilig war. Dennoch blieb immer Zeit für eine fundierte Einschätzung der aktuellen Lage bei „60“ - aber auch für etwas Aufmunterung.

Den Damen aus dem Sekretariat, Frau **Alexandra Michaelis** und **Barbara Podolski**, für ihre unbürokratische Hilfe bei bürokratischen Problemen und die netten Abende auf der Wiesen und den Institutsfesten.

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe Riedle und des Lehrstuhls für ihre fachliche Unterstützung, stimulierende Diskussionen und das gute Arbeitsklima: Hier seien stellvertretend für mehrere Generationen genannt: **Andreas Charles Böck, Markus Breuer, Christian Homann, Dr. Igor Pugliesi, Martin Zissler, Simone Draxler, Karin Haiser, Dr. Verena Schultheis, Dr. Markus Braun, Dr. Thorben Cordes, Cord Elsner, PD. Dr. Peter Gilch, Dr. Björn Heinz, Dr. Stefan Laimgruber, Dr. André Peine, Dr. Tobias Schrader, Dr. Wolfgang Schreier.**

Zu guter letzt

meiner Familie inklusive Dr. Sandra Bsiri.

Lebenslauf

Name: Schmidhammer

Vorname: Ulrich Christian

Geburtsdatum: 5.1.1975

Geburtsort: München

Staatsangehörigkeit: deutsch

1981 – 1985 Grundschule am Mariahilfplatz, München

1985 – 1994 Albert-Einstein-Gymnasium, München

1994 Abitur, Albert-Einstein-Gymnasium, München

1994 – 2001 Studium Physik, Ludwig Maximilians-Universität, München

2001 Diplom Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, München

2003 Marie Curie Forschungsstipendium, European Community Programm
HPMT-CT-2000-00023, am „Laboratoire de Chimie Physique“,
Université Paris-Sud 11, Orsay, Frankreich

2001 – 2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik,
Ludwig-Maximilians-Universität, München

seit März 2006 Wissenschaftliche Mitarbeiter am „Laboratoire de Chimie Physique –
ELYSE“- CNRS, Université Paris-Sud 11, Orsay, Frankreich